



Transistor en couches minces avec canal en oxyde d'indium de gallium et de zinc : matériaux, procédés, dispositifs

Clement Talagrand

► To cite this version:

Clement Talagrand. Transistor en couches minces avec canal en oxyde d'indium de gallium et de zinc : matériaux, procédés, dispositifs. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2015. Français. NNT : 2015EMSE0797 . tel-01297670

HAL Id: tel-01297670

<https://theses.hal.science/tel-01297670>

Submitted on 4 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



NNT : 2015 EMSE 0797

THÈSE

présentée par

Clément TALAGRAND

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Microélectronique

TRANSISTOR EN COUCHES MINCES AVEC CANAL EN OXYDE D'INDIUM DE GALLIUM ET DE ZINC : MATERIAUX, PROCÉDES, DISPOSITIFS

soutenue à Gardanne, le 23 octobre 2015

Membres du jury

Rapporteurs :	Dominique VUILLAUME	Directeur de Recherche CNRS, IEMN, Lille
	Jean-Pierre LANDESMAN	Professeur, Université de Rennes 1, Rennes
Examineurs :	Jean-Luc AUTRAN	Professeur, Université d'Aix-Marseille, Marseille
	Romain COPPARD	Responsable Projet « Electronique Imprimée », CEA Liten, Grenoble
Invité	Christophe Defranoux	Responsable Support Produit Ellipsométrie, SEMILAB, Budapest
Directeur de thèse :	Philippe COLLOT	Professeur, ENSAM, Aix-en-Provence
Co-encadrant :	Xavier BODDAERT	Professeur, ENSM-SE, Gardanne

Spécialités doctorales	Responsables :	Spécialités doctorales	Responsables
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	K. Wolski Directeur de recherche	MATHEMATIQUES APPLIQUEES	O. Roustant, Maître-assistant
MECANIQUE ET INGENIERIE	S. Drapier, professeur	INFORMATIQUE	O. Boissier, Professeur
GENIE DES PROCEDES	F. Gruy, Maître de recherche	IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. Pinoli, Professeur
SCIENCES DE LA TERRE	B. Guy, Directeur de recherche	GENIE INDUSTRIEL	A. Dolgui, Professeur
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	D. Graillet, Directeur de recherche	MICROELECTRONIQUE	S. Dauzere Peres, Professeur

EMSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)				
ABSI	Nabil	CR	Génie industriel	CMP
AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BALBO	Flavien	PR2	Informatique	FAYOL
BASSEREAU	Jean-François	PR	Sciences et génie des matériaux	SMS
BATTAIA-GUSCHINSKAYA	Olga	CR	Génie industriel	FAYOL
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BERGER DOUCE	Sandrine	PR2	Sciences de gestion	FAYOL
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BLAYAC	Sylvain	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BONNEFOY	Olivier	MA(MDC)	Génie des Procédés	SPIN
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie des matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
BRUCHON	Julien	MA(MDC)	Mécanique et ingénierie	SMS
BURLAT	Patrick	PR1	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSE	David	PR0	Sciences et génie des matériaux	SMS
DELORME	Xavier	MA(MDC)	Génie industriel	FAYOL
DESRAYAUD	Christophe	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FAVERGEON	Loïc	CR	Génie des Procédés	SPIN
FEILLET	Dominique	PR1	Génie Industriel	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GAVET	Yann	MA(MDC)	Image Vision Signal	CIS
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GONDRAN	Natacha	MA(MDC)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environnement	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
HAN	Woo-Suck	MR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environnement	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean-Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MAURINE	Philippe	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHEILLET	Frank	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
MOUTTE	Jacques	CR	Génie des Procédés	SPIN
NEUBERT	Gilles	PR	Génie industriel	FAYOL
NIKOLOVSKI	Jean-Pierre	Ingénieur de recherche		CMP
NORTIER	Patrice	PR1		SPIN
OWENS	Rosin	MA(MDC)	Microélectronique	CMP
PICARD	Gauthier	MA(MDC)	Informatique	FAYOL
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	MR	Génie des Procédés	CIS
ROBISSON	Bruno	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
ROUSSY	Agnès	MA(MDC)	Génie industriel	CMP
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)	Mathématiques appliquées	FAYOL
ROUX	Christian	PR	Image Vision Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
TRIA	Assia	Ingénieur de recherche	Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	PR2	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	DR	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzystof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR1	Génie industriel	CIS
YUGMA	Gallian	CR	Génie industriel	CMP

ENISE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)				
BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	MCF	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
GUSSAROV	Andrey	Enseignant contractuel	Génie des procédés	ENISE
HAMDI	Hédi	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

« Il faut vivre avec l'idée que la science est capable
d'un développement dont on n' imagine pas les limites. »

Georges Charpak, L'humanité, 26 octobre 2005

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement mes rapporteurs Jean-Pierre Landesman et Dominique Vuillaume pour leur travail et leur remarque lors de la correction de mon manuscrit. Je souhaite également remercier les autres membres du jury, Romain Coppard et Jean-Luc Autran, pour leur contribution et la discussion lors de ma soutenance. Mais aussi, Christophe Defranoux ainsi que la société SEMILAB, sans qui les mesures d'ellipsométrie spectroscopique n'auraient pas eu une part aussi importante dans ce manuscrit.

Avoir l'opportunité de réaliser ce travail fut une chance pour moi, c'est pourquoi je tiens à remercier chaleureusement Phillipe Collot et Xavier Boddaert de m'avoir choisi et de m'avoir accompagné tout au long de cette aventure.

Il est également important de souligner la qualité des infrastructures de l'école des Mines de Saint-Etienne et tout particulièrement du centre microélectronique de Provence à Gardanne. Il est donc important de remercier les différents directeurs de ces établissements, Phillipe Jamet et Pascal Ray pour l'EMSE et Phillipe Collot, Stéphane Dauzère-Pérès et Philippe Lalevée pour le CMP.

Ce travail n'aurait sans doute pas été le même sans la participation de mes deux stagiaires qui ont tous les deux fournis un travail de très grande qualité. Je souhaite donc à Maxime Veilly et à Shuo Li la réussite qu'ils méritent dans leurs projets respectifs.

Merci à Jacques Kools et sa société Encapsulix pour les dépôts d'ALD et pour le partage de connaissances aussi bien scientifiques que non scientifiques dont il a toujours fait preuve.

Les nombreuses expériences réalisées tout au long de mon travail n'auraient pu être menées à bien sans le support technique de l'équipe salle blanche et du service informatique, ainsi que toutes les personnes ayant permis le bon fonctionnement de tous les équipements. C'est pourquoi je souhaite montrer toute ma reconnaissance à Thierry, Jessica, Gaëlle, Cyril, Sylvain N., Gracien, Stéphane et à toutes les autres personnes qui ont contribué au bon déroulement de mon travail.

Je tiens à remercier toute l'équipe PS2, en commençant par Sylvain B. et Mohamed pour m'avoir apporté à plusieurs reprises leur expertise scientifique. Mais aussi tous les autres membres : Barbara, Bassem, Bilal, Brice, Daniel, Damien, Etienne, François, Jacques, Jean-Michel, Karim, Kevin, Romain C., Romain M, Malika, Marc, Mariam, Mathieu M., Michelle, Oussama, Patrick, Remy. Et en particulier Abdel, Amina, Jérôme, Mathieu L., Olivier, Roger, Sinh, Thierry pour leur sympathie et leur convivialité.

Dans cette équipe, je tenais à remercier ces personnes qui ont rendu le quotidien bien plus agréable grâce à leur gentillesse et aux bons moments de rigolade :

Merci Henda de m'avoir fait découvrir ton pays et de m'avoir accueilli dans la maison de tes parents. J'espère que ta start-up sera un succès, et je n'oublierai jamais le son de ton rire raisonner dans les couloirs de PS2.

Rubayet, merci pour ta gentillesse, tu es vraiment « a nice guy » et merci pour toute l'aide que tu as pu m'apporter quel que soit l'heure du jour et de la nuit ! Partager ton îlot fut vraiment une chance.

Eloïse, je me souviendrais sans aucun doute des inteeeeerminables conversations, pas toujours très fructueuses, au sujet de tout et de rien. Merci pour ton accueil chaleureux au CMP, tu es très douée pour mettre les gens à l'aise.

Je tiens également à remercier toutes les personnes des autres départements avec qui j'ai eu l'occasion de partager quelques matchs de foot, quelques cafés, quelques verres, et en particulier les doctorants avec qui j'ai partagé quelques allers-retours dans notre belle ville de Saint-Etienne ; sans oublier Véronique qui veille sur tous les membres du CMP !

La correction de ce manuscrit fut une aventure à elle toute seule, c'est pourquoi je tiens à remercier toutes les personnes qui y ont contribué de près ou de loin, qu'ils s'agissent des amis ou de la famille. Et sans oublier Hercule, qui lui aussi à contribuer à la rédaction.

Pour terminer ces remerciements, je tenais à exprimer ma reconnaissance à mes parents et ma sœur qui veille sur moi et m'ont permis de m'épanouir, ainsi qu'à mes amis Céline, Julien, Nicolas, Stéphane et Youssef qui sont à mes côtés depuis maintenant de très nombreuses années.

Enfin, ne dit-on pas qu'il faut toujours garder le meilleur pour la fin. Camille, un très grand MERCI, pour le soutien moral, logistique, et orthographique. Partager mon quotidien avec toi m'a permis de rendre ces derniers mois si difficiles, bien plus accessibles.

Table des matières

Introduction	9
 Chapitre I : Etat de l'art des transistors en couches minces avec canal en IGZO	15
I.1 Transistor en Couches Minces (TFT)	16
I.1.1 Historique des TFT	16
I.1.2 Fonctionnement des TFT	19
I.1.3 Comparaison avec le MOSFET	26
I.1.4 Les différents matériaux semi-conducteurs	27
I.2 Propriétés physico-chimique de l'oxyde d'indium gallium zinc amorphe	31
I.2.1 Généralités sur les oxydes.....	31
I.2.2 Oxyde Semi-conducteur Amorphe (AOS).....	32
I.2.3 Oxyde de Gallium Indium Zinc (IGZO).....	40
I.3 Caractéristiques et préparation des TFT composés d'IGZO.....	42
I.3.1 Effets parasites présents dans les TFT à base d'IGZO	43
I.3.2 Dépôt de l'IGZO	45
I.3.3 Structures des transistors.....	48
I.3.4 Matériaux et procédés de dépôt pour les électrodes, l'isolant et la couche de passivation.....	49
I.3.5 Fiabilité des TFT.....	53
 Chapitre II : Etude ellipsométrique des films d'IGZO déposés par pulvérisation cathodique	56
Introduction et objectifs	57
II.1 Théorie de l'ellipsométrie spectroscopique pour la réalisation de mesure sur des films d'IGZO	58
II. 1. 1. L'ellipsométrie Spectroscopique	58
II.1. 2. Modèles pour la simulation de la constante diélectrique.....	63
II. 1.3. Absorption et gap optique.....	65
II.2 Réalisation d'une mesure ellipsométrique.....	66
II. 2. 1. Préparations des échantillons et conditions expérimentales.....	66
II. 2. 2 Discussion sur les modèles utilisés.....	67
II.3 Etude de l'influence du procédé sur le film.....	73
II. 3.1. Stabilité des propriétés optiques	73
II. 3.2 Etude de l'influence du temps de dépôt.....	74
II. 3.3 Etude de l'influence du débit d'oxygène.....	75
II. 3.4. Etude de l'uniformité des dépôts	78

Conclusion de chapitre	83
Chapitre III : Réalisation d'un TFT avec canal en IGZO sur support souple	86
Introduction	87
III.1 Choix de la structure et des matériaux	87
III.1.1 Matériaux choisis	87
III.1.2 Géométrie du dispositif	90
III.2 Outils pour le procédé	91
III.2.1 Lithographie laser et résine	91
III.2.2 Choix du procédé pour chaque couche	92
III.2.3 Gravure IGZO et Al_2O_3	94
III.2.4 Contraintes liées à l'utilisation de support souple.....	96
III.3 Etude des interfaces.....	96
III.3.1 Interface Semi-conducteur/Métal	96
III.3.2 Interface isolant/semi-conducteur	99
III.4 Caractérisation des TFT	102
III.4.1 Caractérisation électrique des TFT	102
III.4.2 Etude de l'influence du temps de recuit	103
III.4.3 Caractérisation sous flexion	105
Conclusion de chapitre	106
Chapitre IV : Dépôt et caractérisation de films minces d'IGZO par impression jet d'encre	108
Introduction	109
IV.1 Présentation de l'impression jet d'encre	110
IV.1.1 Présentation de l'électronique imprimée par jet d'encre	110
IV.1.2 Présentation de l'imprimante utilisée.....	111
IV.2 Formulation et impression d'une encre d'IGZO	112
IV.2.1 Caractéristiques de l'encre	112
IV.2.2 Formulation de l'encre	115
IV.2.3 Impression du film d'IGZO	119
IV.3 Caractérisation des films d'IGZO	124
IV.3.1 Structure physique et chimique.....	124
IV.3.2 Caractérisations optiques par ellipsométrie spectroscopique.....	129
IV.3.3 Caractérisation électrique des TFT imprimés	132
Conclusion de chapitre	134
Conclusion générale	137
Annexes	143
Annexe A : Régime de fonctionnement des transistors	144
Annexe B : Contributions scientifiques	146

Bibliographie.....	147
---------------------------	------------

Introduction

Notre monde est entré dans l'ère de l'internet des objets (« internet of things »). De nouveaux objets communicants investissent notre quotidien, tels que les smartphones, les tablettes, mais aussi les montres et bracelets connectés ainsi que les tags RFID. Cependant, plus de 99% des objets ne sont actuellement pas connectés, le champ des possibles reste encore immense. Parmi les exemples les plus frappants il est possible de citer : les cartes de visite pouvant contenir un CV, des cartes de jeux interactives, ou encore le remplacement des codes-barres par des étiquettes communicantes pouvant accélérer le passage en caisse, mais surtout rendre certains objets intelligents. Il serait possible de communiquer une date de péremption, la température de cuisson d'un plat à des appareils tiers, valider le respect de la chaîne du froid jusqu'au réfrigérateur du consommateur. Il est ainsi possible de fonctionnaliser de nombreux objets et d'imaginer une infinité d'applications. Pour imaginer qu'un jour l'internet des objets (« internet of things ») devienne l'internet de tout (« internet of everything »), de nombreuses avancées sont nécessaires, et notamment diminuer le coût de production de ces objets communicants. Pour cela l'utilisation de matériaux et de méthodes de production à bas coût est nécessaire. Les plastiques, papiers et cartons, déjà utilisés comme emballage de nos produits pourraient devenir les substrats de cette « intelligence ». L'idéal serait de venir imprimer les fonctions électroniques directement sur ces emballages en utilisant des procédés « roll-to-roll ».

Les applications présentées s'inscrivent dans l'axe de recherche du « more than Moore ». En microélectronique, la philosophie dite « more Moore » consiste à réduire la taille des transistors pour améliorer leurs performances et en diminuer leur coût de production. Parallèlement s'est développée la philosophie dite « more than Moore », qui consiste à développer de nouvelles applications ne suivant pas forcément la loi de Moore, mais apportant de la valeur ajoutée grâce à de nouvelles fonctionnalités. Ces applications intègrent d'une part la récupération et la gestion de l'énergie, et d'autre part les interactions avec le monde extérieur par la conversion d'un phénomène physique en signal électrique. Les transducteurs, qu'ils soient des détecteurs et/ou des actionneurs sont de parfaits exemples d'interfaces entre le monde qui nous entoure et la microélectronique. Il est notamment possible de citer en exemple les antennes radiofréquence qui transforment les signaux électromagnétiques en signaux électriques, les MEMS qui transforment les déplacements mécaniques, mais aussi les imageurs et les écrans qui transforment les images en signaux électriques et inversement. Pour que ces applications soient fonctionnelles, en plus des capteurs et actionneurs précédemment cités, elles nécessitent le développement de circuits analogiques, de composants passifs, ou encore de bio-puces. Ces deux philosophies ne sont pas en compétition mais complémentaires l'une de l'autre, le « more Moore » vise à augmenter la puissance de calcul alors que le « more than Moore » a pour ambition d'améliorer les interactions avec le monde extérieur.

C'est dans cette dynamique que s'inscrit le cadre de recherche du département « packaging » et support souple (PS2) qui travaille au développement d'objets communicants, flexibles et à bas coût, en utilisant l'impression comme méthode de production. Un des dispositifs de base pour réaliser de telles applications est le transistor en couches minces (TFT). En effet, aujourd'hui il est indispensable à la réalisation de matrices actives pour l'affichage et la détection grande surface. Il permet aussi de réaliser d'autres fonctions simples à l'image des « system-on-glass » dans l'industrie du « display », comme des convertisseurs DC-DC[1], convertisseurs

numériques analogiques[1], des amplificateurs de signaux[2], des oscillateurs en anneaux[3], ou encore des modulateurs différentiels[4]. En augmentant la complexité de ces dispositifs, il est même possible de concevoir des protocoles de communication en champs proches (« near field communication » NFC) en couches minces[5].

L'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension de ces transistors en couches minces. La technologie TFT est un sujet de recherche multidisciplinaire, qui inclut la compréhension des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés et tout particulièrement celles du semi-conducteur, les technologies de déposition et de fabrication des dispositifs, ainsi que l'étude des propriétés électriques des transistors. Le développement de ces dispositifs doit se focaliser sur trois axes simultanément, comme l'illustre la Figure Intro.1. En effet, chacun des pôles de ce triptyque influence les deux autres. Un quatrième pôle, relatif aux applications réalisées avec ces TFT, pourrait être ajouté. Bien qu'elles ne soient pas développées dans ce manuscrit, les applications ne doivent pas être omises de réflexion sur les optimisations réalisées pour les trois points développés ci-dessous.

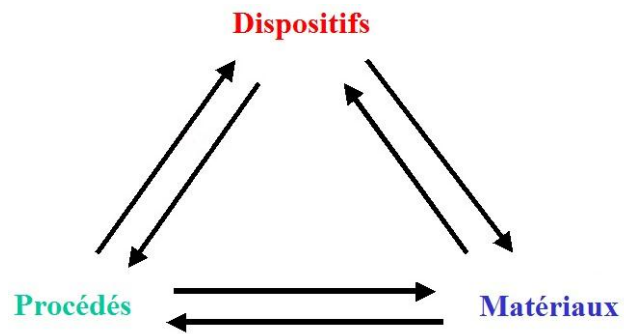


Figure Intro. 1 : Points majeurs pour le développement d'un TFT

- De nombreux **matériaux** peuvent être utilisés comme semi-conducteur pour réaliser le canal du transistor, notamment le silicium sous ses formes amorphe ou cristalline, mais aussi certains composés organiques et d'autres inorganiques tels que les oxydes semi-conducteurs. Parmi ces matériaux l'oxyde d'Indium Gallium Zinc (IGZO) a retenu l'attention du laboratoire PS2 car il peut être déposé à basse température et donc sur support souple tout en gardant des performances correctes. Il représente un excellent compromis entre performance, flexibilité et coût de fabrication. De plus, cet oxyde peut être imprimé, ce qui renforce son attractivité pour le département PS2. Ces observations ont motivé le département à développer une activité de recherche sur les transistors à base d'IGZO.
- Le TFT ne se limite pas au matériau semi-conducteur, il s'agit d'un **dispositif** composé d'une couche isolante et de trois électrodes. Chaque matériau doit être choisi et déposé avec soin pour optimiser les performances. Les interfaces entre ces couches ne doivent pas être négligées car elles affectent l'injection des porteurs de charge, ainsi que la qualité du dispositif. Pour optimiser le transistor, la structure et le « design » ont également une grande importance. Ils influent directement sur le courant traversant le dispositif. Tous ces paramètres doivent être choisis en fonction de différents critères qui peuvent être : les performances, la stabilité, la facilité de fabrication ou encore le coût de production des dispositifs. Ces choix sont souvent déterminés par l'application visée.
- Le choix de ces matériaux réduit la diversité des **techniques de dépôt**. Pour l'IGZO, les techniques de dépôt les plus couramment utilisées sont les dépôts physiques en phase vapeur et en particulier la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence et l'ablation laser pulsé (« pulsed laser deposition » : PLD). La première est la plus étudiée, car elle est

compatible avec le dépôt en couche mince sur grande surface. De plus, elle est déjà utilisée par les industriels produisant des écrans plats, pour réaliser le dépôt de l'électrode transparente et conductrice. Une autre possibilité consiste à déposer ces films en voie liquide, en utilisant par exemple une des méthodes d'impression. Quel que soit le choix de la technique utilisée, il est important de bien comprendre les mécanismes mis en jeu, par cette dernière, pour contrôler les propriétés des couches minces obtenues.

Cependant, cette thèse s'inscrit dans un contexte complexe : le but étant d'améliorer la compréhension des TFT au sein du laboratoire tout en développant les connaissances générales de la recherche et de l'industrie. Pour choisir un axe de recherche judicieux il est important de bien comprendre ces trois cercles (laboratoire, industrie, recherche). Le premier cercle se focalise sur les objectifs du laboratoire. Le but est de pouvoir intégrer les TFT dans des objets communicants, notamment dans la perspective de réaliser des amplificateurs dédiés au conditionnement des signaux issus de détecteurs, voire à plus long terme des puces NFC en couches minces[5][6] ; le tout sur support souple et en utilisant autant que possible des procédés à bas coût tel que l'impression. Le second cercle montre un contexte industriel extrêmement concurrentiel. En effet, l'histoire des transistors en couches minces est intimement liée à celle des matrices actives pour l'affichage des écrans plats. Ce marché génère beaucoup d'argent notamment en Asie où la recherche sur les TFT est donc très active. De nombreuses entreprises investissent beaucoup d'argent pour optimiser ce type de dispositif, notamment le Japonais Sharp qui est déjà en mesure de produire des matrices actives à base de TFT IGZO, mais aussi les Coréens Samsung et LG, le Taïwanais AU Optronics, ainsi que d'autres entreprises du domaine. Leurs moyens financiers et leur force de frappe sont tels qu'il n'est pas possible de les concurrencer. Il faut donc trouver un positionnement scientifique judicieux vis-à-vis de ces compagnies. Le troisième cercle est celui de la recherche académique. Depuis l'article d'Hosono[7] dans *Nature* en Novembre 2004 le nombre de publications dans les revues scientifiques sur l'IGZO n'a cessé de croître chaque année, jusqu'à atteindre un palier en 2011 aux alentours de 215 publications par an (données « web of science » pour le mot clé IGZO) (Figure Intro.2). De plus en plus de laboratoires s'intéressent à ce matériau, et de nombreuses études ont déjà été effectuées.

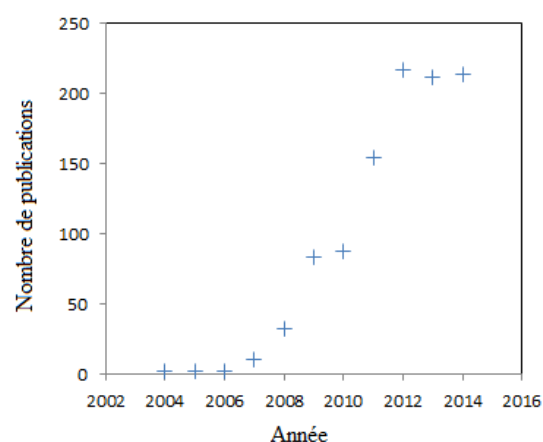


Figure Intro. 2 : Evolution du nombre de publications traitant l'IGZO entre 2004 et 2014

Au vu du triptyque (matériau, dispositif, procédé) et du contexte (laboratoire, industrie, recherche), ce travail de recherche a été articulé en quatre chapitres :

- Le premier présente l'état de l'art des transistors en couches minces, en se focalisant sur les propriétés physico-chimiques de l'IGZO et sur les performances des TFT l'utilisant. Ce chapitre est indispensable pour réaliser des choix éclairés sur les matériaux, les procédés, la structure et le design appropriés à la réalisation des TFT.
- Le second chapitre sera centré sur les propriétés du matériau et plus particulièrement sur les propriétés optiques étudiées par ellipsométrie spectroscopique. L'objectif pour le laboratoire est à la fois d'obtenir une meilleure connaissance du matériau mais aussi de

mieux comprendre l'influence des différents paramètres de dépôt sur les couches d'IGZO. Cela permettra d'obtenir une méthodologie de caractérisation par ellipsométrie spectroscopique et de disposer de références pour évaluer ce matériau.

- Le troisième chapitre se focalisera sur le développement d'un procédé complet de réalisation des transistors en couches minces sur support souple. Ce travail permettra au laboratoire PS2 de disposer, pour la première fois, d'une technologie de fabrication de TFT sur support souple. L'étude s'attardera sur l'optimisation de l'injection des charges en étudiant les contacts ohmiques.
- Le quatrième chapitre étudiera les possibilités de réaliser de tels dispositifs en utilisant les techniques d'impression jet d'encre. Le dépôt par pulvérisation cathodique étant déjà industriel, la prochaine étape technologique consiste à réaliser ces dépôts en voie liquide. L'objectif pour le département étant de maîtriser l'impression d'un matériau semi-conducteur.

Chapitre I : Etat de l'art des transistors en couches minces avec canal en IGZO

I.1 Transistor en Couches Minces (TFT)

I.1.1 Historique des TFT

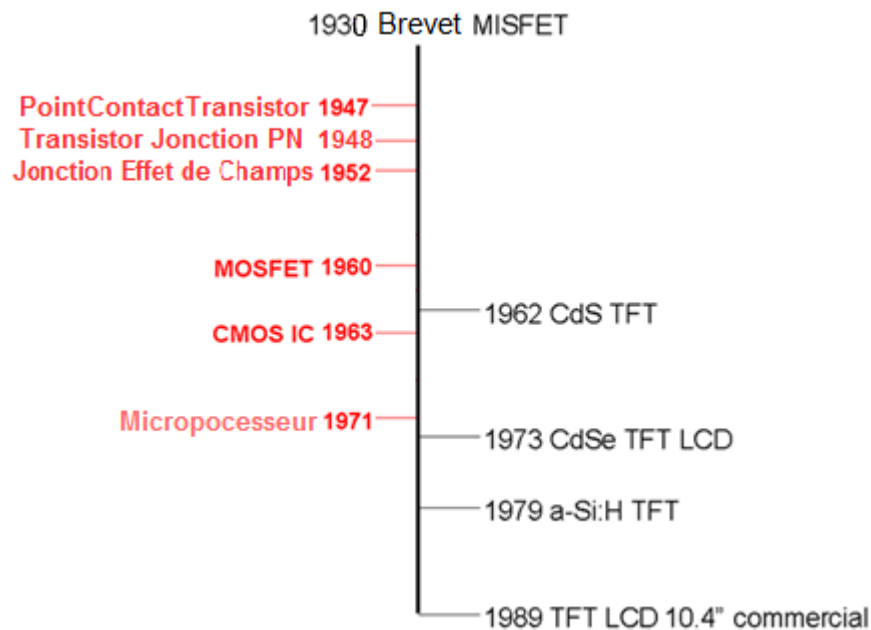


Figure I. 1 : Historique des transistors en couches minces

L'histoire des transistors en couches minces fut jalonnée de plusieurs étapes (Figure I.1), allant de la naissance du concept du transistor jusqu'à la commercialisation de produits les utilisant. Le tout premier rapport traitant des transistors date de 1930, il est attribué à Julius Edgar Lilienfeld lors du dépôt d'un brevet[8]. Ces documents sont les premiers à présenter l'idée de contrôler le courant électrique. Toutefois, aucune preuve du fonctionnement de ces dispositifs n'a été réalisée. Pour obtenir une première preuve de concept, il faut attendre l'année 1948 avec les travaux de William Bradford Shockley au sein des « Bell Laboratories »[9]. Celui-ci obtient le prix Nobel en 1956 conjointement avec John Bardeen et Walter Houser Brattain pour leurs recherches sur les semi-conducteurs et leur découverte de l'effet transistor. Ces deux derniers ont découvert le « point contact transistor » en 1948[10], alors que Shockley proposait en 1949 le transistor à jonction PN[11] et en 1952 le transistor à jonction effet de champ (JFET) [12].

Le premier transistor en couches minces, (dispositif étudié dans ce manuscrit) n'a été fabriqué qu'en 1962 au « RCA Laboratories »[13]. Il a été produit par l'évaporation successive d'une couche de sulfure de cadmium (CdS) polycristallin et d'oxyde de silicium à travers des masques sur un substrat isolant en verre. A partir des années 1960 les performances de ces dispositifs ont été améliorées grâce à l'utilisation de matériaux alternatifs ; tel que le sélénure de cadmium (CdSe) (type n)[14] et le tellure (Te) (type p)[15] atteignant tous les deux des mobilités respectivement de l'ordre de 30 et 200 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est à noter que le premier TFT imprimé a été produit dans les années 60. En effet, en 1967 Sihvonen réalise un TFT totalement imprimé en utilisant des encres de CdSe:CdS pour réaliser le canal semi-conducteur, un ciment basé sur des

silicates pour déposer la couche isolante et une pâte de mercure et d'indium (Hg:In), pour créer les électrodes.

Cependant, l'émergence entre 1960 et 1963 des transistors à effet de champ métal oxyde semi-conducteur (MOSFET), basés sur les wafers de silicium monocristallin, a mis un frein au développement des TFT. Néanmoins, dix ans plus tard, un regain d'intérêt fut observé dans l'histoire de ces dispositifs et ce grâce à la publication de Lechner en 1971. Elle démontre la possibilité de contrôler chaque pixel d'un affichage « liquid crystal display » (LCD) avec un transistor en couches minces[16]. Ces systèmes sont appelés « matrices actives » (Figure I.2). Elles sont composées d'un TFT s'ouvrant pendant un laps de temps très court, permettant ainsi la charge d'une capacité (C). Cette dernière, une fois chargée pourra maintenir la cellule LCD ouverte jusqu'au prochain rafraîchissement (ouverture du TFT). Les MOSFET ne sont pas adaptés pour ces applications, à cause du coût prohibitif pour une grande surface. De plus, les matrices actives permettent d'améliorer les performances d'affichage, notamment en diminuant les problèmes de diaphonie. La Figure I.2 présente le schéma de matrice active simple. Cependant, il peut être complexifié, en particulier, pour les matrices actives dans les écrans de type « organic light emitting diode » (OLED). Ces circuits nécessitent au minimum deux TFT, un pour l'adressage du condensateur et un second pour l'alimentation de la diode organique émettant la lumière. Ce second transistor est maintenu ouvert par la décharge du condensateur.

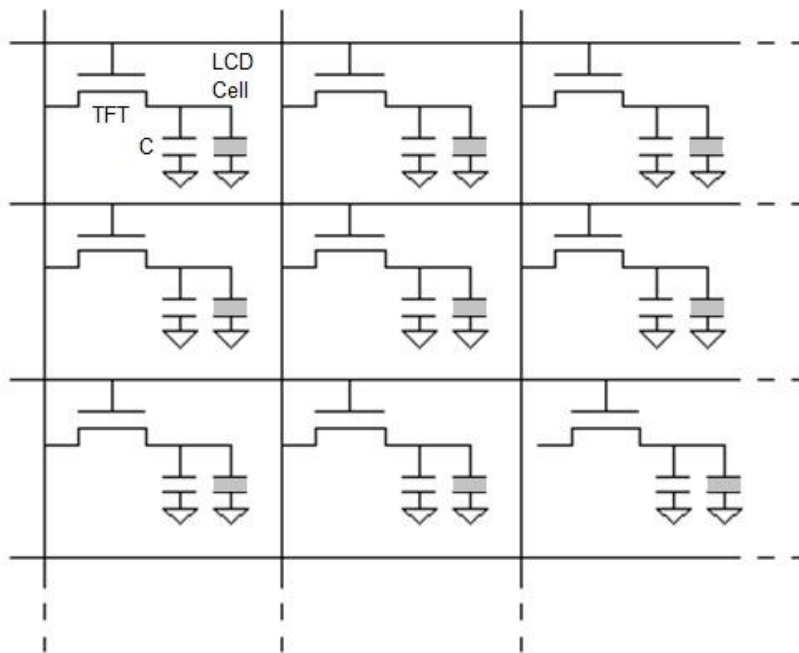


Figure I. 2 : Schéma d'une matrice active pour écran LCD

Pour permettre l'émergence d'applications industrielles, une seconde avancée technologique a été nécessaire : il s'agit de l'utilisation du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) comme matériau semi-conducteur. Bien qu'il présente une moins bonne mobilité que le Cd:Se, seulement $1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, il a l'avantage d'avoir un coût de fabrication faible ainsi qu'une bonne reproductibilité et une excellente uniformité sur grande surface. La première publication traitant des TFT à base de a-Si:H a été réalisée en 1979 par LeComber, Spear et Ghaith[17]. Néanmoins,

une décennie supplémentaire a été nécessaire pour voir l'apparition des premiers écrans TFT commerciaux, soit à partir de 1989.

Au fil des années, quatre types de matériaux ont focalisé l'attention, de par leurs performances, pour des applications industrielles. Le premier est celui qui a permis l'émergence du TFT dans la vie de tous les jours : le silicium amorphe hydrogéné. Le second est toujours le silicium, mais sous sa forme poly-cristalline, il est noté p-Si. Plus récemment, l'émergence de deux classes de matériaux apporte de nouvelles opportunités pour les TFT. Les matériaux organiques, composés de polymères mais aussi de petites molécules, constituent la première d'entre elles, les oxydes semi-conducteurs forment la seconde classe.

- Le **silicium polycristallin** fut rapporté pour la première fois par Depp [18] en 1980. Il présente une bonne mobilité allant de 50 à $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Néanmoins, les températures de recuit nécessaires limitèrent son implantation au profit du silicium amorphe. En effet, celles-ci peuvent monter au-delà des 1000°C . Toutefois, une avancée majeure fut obtenue par Little et al en réduisant la température maximum de procédé à 600°C grâce à la recristallisation en phase solide[19]. On parle depuis de LTPS « Low Temperature Poly Silicon ».
- Le premier Transistor à effet de champ possédant un canal utilisant un **matériau organique** fut publié par Tsumura en 1986[20], il s'agissait du polythiophène et présentait des mobilités de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Depuis, de nets progrès ont été effectués et de nombreuses structures présentent des mobilités entre 1 et $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. [21][22].
- Les premiers TFT basés sur les **oxydes métalliques semi-conducteurs** datent de 1964 et ont été reportés par Klasens et Koelman. Il s'agit d'un dispositif dont le canal est composé d'oxyde d'étain (SnO_2) évaporé[23]. A l'exception de quelques TFT réalisés en SnO_2 [24] et des premiers transistors utilisant des monocristaux d'oxyde de zinc (ZnO) [25], les publications sur cette classe de matériaux restent anecdotiques jusqu'aux années 2000. Durant cette période, le ZnO fut l'un des matériaux les plus étudiés. Notamment par les travaux d'Hoffman et al [26] qui démontrèrent des mobilités de $2.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, supérieures au silicium amorphe, et par ceux de Carcia et al qui réalisèrent les premiers transistors en ZnO déposés à température ambiante par pulvérisation cathodique[27]. De nos jours, les TFT à base de ZnO ont été surpassés par les oxydes multi-composants. Toutefois, le ZnO a un fort potentiel pour des applications en tant que détecteur UV [28] ou immunodétecteur[29]. Une évolution remarquable a donc eu lieu avec l'arrivée des oxydes multi-composants, et notamment, du très remarqué Oxyde d'Indium Gallium Zinc (IGZO).
- La première publication parlant d'**IGZO** fut reportée en février 2003 par l'équipe d'Hideo Hosono, elle présente la croissance de ces couches par épitaxie réactive en phase solide, dans le but de réaliser des couches supraconductrices[30]. En effet, l'auteur argumente que la phase cristalline « C-Axis Aligned Crystal », permet d'obtenir une structure multicouche qui entraîne un effet de confinement en deux dimensions des électrons, ce qui favorise l'apparition de l'effet supraconducteur. C'est quelques mois plus tard et avec deux publications réalisées par cette même équipe que ce matériau a été remarqué. La première, publiée dans *Science* présente les caractérisations électriques de l'IGZO, sous forme cristalline, en tant que couche semi-conductrice d'un TFT. Les mobilités obtenues avec ce dispositif sont excellentes, elles atteignent $80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [31]. La seconde est la

publication de référence dans le domaine. Elle a été publiée dans *Nature* et présente les résultats d'un TFT fabriqué à température ambiante, et sur substrat souple. Le fait remarquable est que l'IGZO présente d'excellents résultats (jusqu'à $9\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) sous sa forme amorphe[7]. Suite à cette publication, de nombreuses équipes se sont mises à étudier ce matériau démontrant des mobilités pouvant atteindre jusqu'à $50\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à l'état amorphe[32].

I.1.2 Fonctionnement des TFT

I.1.2.1 Introduction

Force est de constater que le transistor est un des éléments les plus importants de l'électronique. La particularité des transistors en couches minces est qu'ils sont composés, comme cela est indiqué dans leur dénomination, uniquement de couches minces (inférieures à quelques centaines de nanomètres). Ceci leur apporte des avantages et des inconvénients qui seront discutés dans le paragraphe I.1.3. Ce sont dans la grande majorité, des transistors à effet de champ. Ils possèdent donc trois électrodes appelées : la source, le drain et la grille. Ils sont également constitués d'une couche semi-conductrice qui est la couche active du transistor ainsi que d'une couche isolante séparant l'électrode de grille de la couche active. Lorsque le semi-conducteur est dopé positivement ou négativement le transistor est dit, respectivement, de type p ou n. Dans ce manuscrit le mode de fonctionnement des TFT sera décrit pour un transistor de type n. Cependant, le fonctionnement des transistors de type p est similaire, à l'exception que les démonstrations doivent être effectuées avec des porteurs de charge positifs. Dans ces dispositifs le courant passant dans la couche active (du drain qui est polarisé vers la source qui est connectée à la masse) est modulée par un effet de champ. Ce phénomène est créé par la polarisation de la grille. Au-dessus de la tension de seuil (V_T) les charges présentes dans le semi-conducteur viennent s'accumuler à l'interface isolant/semi-conducteur, et créent ainsi un canal de conduction ayant une faible résistivité.

Pour être rigoureux, il est à noter que certains dispositifs, comme les OECT (« organic electrochemical transistors ») sont des TFT car composés uniquement de couches minces, mais ne sont pas des transistors à effet de champ. En effet, dans les OECT, le courant entre la source et le drain est modulé par un effet électrochimique.

I.1.2.2 Structure

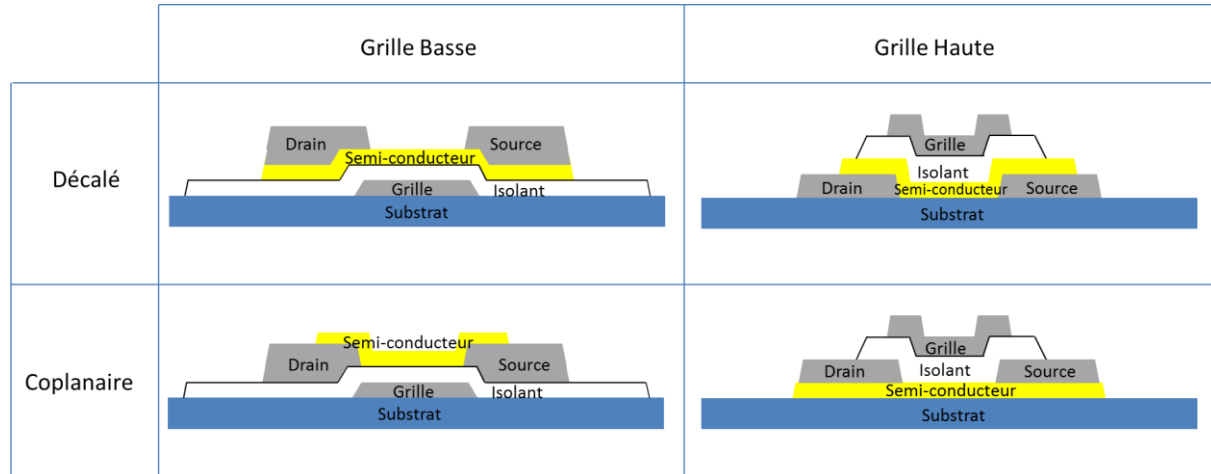


Figure I. 3 : Les quatre différentes structures des TFT

Pour réaliser ce dispositif, plusieurs types de structures sont envisageables, la Figure I.3 présente les quatre principales.

Elles se différencient par :

- la position de l'électrode de grille. Si c'est la première couche déposée sur le substrat, elle est dite « grille basse ». Si c'est la dernière, elle est appelée « grille haute ».
- la position des électrodes source/drain par rapport à la grille. Lorsque les trois électrodes sont du même côté du semi-conducteur, le TFT est dit « coplaire ». Lorsqu'elles sont d'un côté et de l'autre de la couche semi-conductrice, la structure est dite « décalée ».

Ces quatre structures présentent uniquement les couches indispensables à la réalisation d'un TFT, mais dans la littérature des structures possédant d'autres couches peuvent être utilisées. Une des couches additionnelles la plus fréquemment rencontrée est la couche de passivation. Celle-ci est isolante et permet de protéger la surface supérieure du semi-conducteur de l'environnement[33]. Elle peut aussi servir comme couche permettant d'arrêter la gravure pour protéger le canal lors de la définition des électrodes source/drain[34]. Des dépôts de semi-conducteur fortement dopé peuvent être placés entre les électrodes source/drain et le canal pour diminuer les résistances de contact et ainsi optimiser les performances du transistor. Ces couches sont indispensables lorsque le canal est en silicium amorphe ou cristallin.

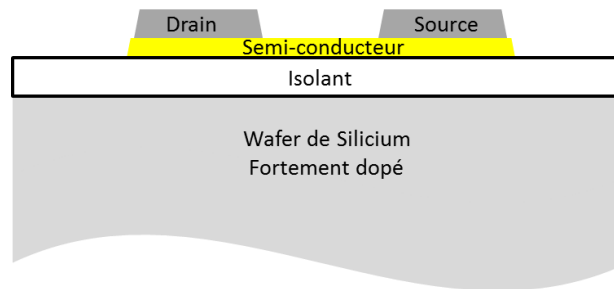


Figure I. 4 : Structure de TFT utilisable en recherche

Le choix de la structure la plus adaptée dépend de plusieurs paramètres : les performances requises pour l'application, les matériaux utilisés et la simplicité du procédé de fabrication. Pour

le silicium amorphe, la structure adoptée par les industriels est la « grille basse décalée ». D'une part, c'est une de celle nécessitant le moins d'étapes de photolithographie lors de la production. D'autre part, l'injection des porteurs de charge est favorisée par le recouvrement entre source/drain et grille. Malgré cela, ce n'est pas la structure qui donne les meilleurs résultats. En effet, les structures coplanaires ont de plus faibles résistances parasites, elles sont donc privilégiées lorsque les performances sont prépondérantes vis-à-vis du coût de fabrication comme c'est le cas pour les TFT en silicium poly-cristallin. Ces derniers utilisent donc généralement des structures coplanaires « grille haute », le dépôt de la couche cristalline étant l'étape critique. Ce dépôt est réalisé avant celui de l'isolant et des électrodes métalliques. Les TFT basés sur l'IGZO utilisent généralement la même structure que le silicium amorphe, à la fois pour sa simplicité de fabrication et pour réduire les investissements nécessaires à la migration d'une technologie vers l'autre.

À ces structures, il faut en ajouter une couramment utilisée en recherche (Figure I.4). Ce n'est pas rigoureusement un transistor en couches minces car la grille est constituée par un wafer de silicium fortement dopé. Cependant, cette structure est très régulièrement utilisée dans la recherche, du fait de sa simplicité de fabrication (possibilité d'acheter des wafers fortement dopés avec une couche d'oxyde thermique). Elle permet d'étudier rapidement et facilement les propriétés de la couche active, grâce à seulement une ou deux étapes de photolithographie. Cependant, elle présente de nombreux inconvénients, notamment l'exposition du canal à l'air, ainsi que de très grandes capacités parasites dues au recouvrement entre les électrodes source/drain et la grille, ce qui diminue la fréquence de fonctionnement de ces dispositifs (paragraphe I.1.2.3).

I.1.2.3 Régime de fonctionnement et caractérisation électrique

Le comportement des transistors a été spécifié par de nombreuses études. Il en a découlé, l'utilisation du modèle dit « gradual channel approximation » pour décrire le comportement de ces dispositifs. Ce modèle considère que le potentiel varie linéairement le long du canal (i.e entre les électrodes source et drain). De ce dernier résulte les équations (I.1) et (I.2) respectivement pour les régimes de *pre* et *post* pincement (i.e : $V_{DS} < V_G - V_{Th}$ et $V_{DS} \geq V_G - V_{Th}$). La démonstration permettant d'obtenir ces équations est présentée en Annexe A.

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu_{FE} C_i \left[(V_{GS} - V_{th}) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (I.1)$$

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_{GS} - V_{th})^2 \quad (I.2)$$

Où I_{DS} (en A) est le courant entre la source et le drain, W (en m) la largeur du canal, L (en m) la longueur du canal, μ_{FE} et μ_{sat} (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) respectivement la mobilité à effet de champ et la mobilité de saturation, C_i (en $\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$) la capacité de grille par unité d'aire, V_{GS} (en V) le potentiel de grille, V_{Th} (en V) la tension de seuil, V_{DS} (en V) la différence de potentiel entre la source et le drain. La source étant généralement considérée à la masse les notations I_D et I_{DS} tout comme, V_D et V_{DS} et ainsi que, V_G et V_{GS} sont indifférenciées.

Ces équations théoriques sont basées sur des approximations. Bien qu'elles décrivent le fonctionnement des transistors, un écart par rapport à la pratique est toujours constaté. Une des hypothèses amenant des erreurs est celle selon laquelle la mobilité est indépendante du potentiel de grille.

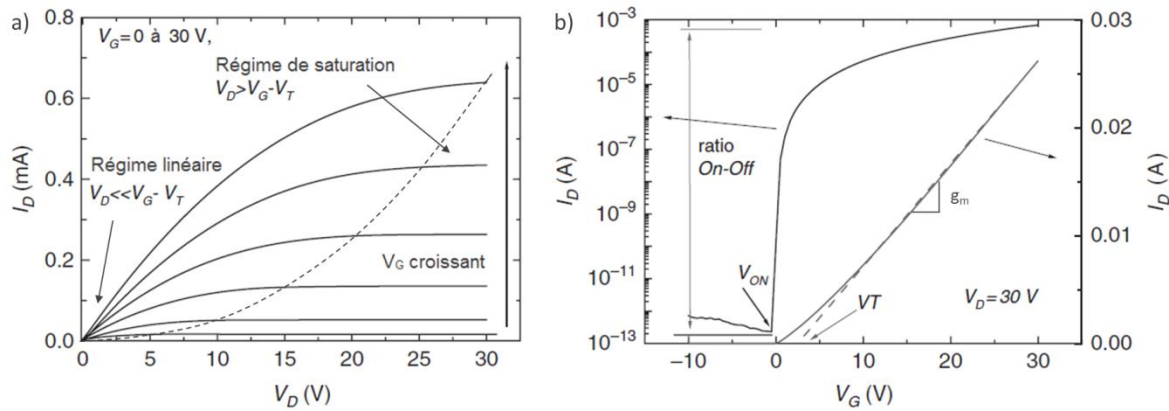


Figure I. 5 : Caractéristique a) de sortie et b) de transfert d'un TFT

Les équations (I.1) et (I.2) décrivent avec exactitude le comportement de la caractéristique de sortie ($I_D=f(V_D)$ à V_G constant) d'un TFT (Figure I.5a). En effet, lorsque $V_D \ll V_G$ le terme quadratique de l'équation (I.1) peut être négligé. Il en résulte donc une relation linéaire entre I_D et V_D , cette zone est appelée **régime linéaire**. Lorsque $V_D \geq V_G - V_{th}$, le canal est dit pincé, le courant I_D n'augmente plus en fonction de V_{DS} . Il est constant pour V_G constant, c'est le **régime de saturation**. Cette caractéristique permet ainsi d'obtenir des informations qualitatives sur le TFT, car les différences entre le modèle et la mesure apportent de précieuses informations. Par exemple, si le contact métal semi-conducteur n'est pas ohmique la région linéaire sera courbée[35]. Une diminution de l'écart entre les courbes I_D-V_D lorsque V_G augmente est révélateur d'une dépendance de la mobilité en fonction de V_G . Le dernier point observé sur cette courbe est la planéité du régime de saturation, ce qui permet de statuer sur la qualité de la déplétion proche de l'électrode de drain.

La caractéristique de transfert ($I_D=f(V_G)$ à V_D constant) illustrée par la Figure I.5.b permet une caractérisation quantitative des performances du TFT. Elle peut être tracée en échelle logarithmique ou linéaire (Figure I.5.b). La première (soit l'échelle logarithmique) permet d'observer nettement les trois états du TFT :

- l'état bloquant
- l'état de transition
- l'état passant

La représentation linéaire permet d'observer plus aisément les fortes valeurs de I_D , donc essentiellement l'état passant. Pour caractériser ces différents états, plusieurs figures de mérite sont utilisées. La plus systématique est la mobilité, elle caractérise les performances du transistor à l'état passant. Cependant, elle ne suffit pas à valider la qualité du dispositif. Il faut aussi tenir compte d'autres paramètres comme :

- la tension de seuil qui caractérise le passage de l'état de transition à l'état passant,
- la pente sous le seuil qui étudie l'état de transition,

- le rapport I_{on}/I_{off} qui détermine l'amplitude entre l'état passant et l'état bloquant.

La mobilité :

Cette grandeur illustre la capacité des porteurs de charge à se déplacer dans le canal. Elle est très importante car directement proportionnelle à I_D et donc aux performances du TFT. De plus, elle est également proportionnelle à la fréquence de coupure du transistor. Plusieurs méthodologies existent pour extraire cette grandeur, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients.

La **mobilité à effet de champ** (μ_{FE}) (I.3) (« Field effect ») est la mobilité la plus couramment utilisée dans la littérature et c'est également celle qui sera utilisée dans ce manuscrit. L'équation (I.3) est valide pour des petites valeurs de V_D , par conséquent, la valeur obtenue est sensible à la résistance de contact. Cependant, elle ne nécessite pas l'extraction de la tension de seuil. Pour obtenir μ_{FE} , l'extraction de la transconductance (g_m) (I.4) est nécessaire. Cette grandeur correspond à la pente de la courbe I_D - V_G dans son domaine linéaire (Figure I.5b). En effet, en considérant $V_D \ll V_G$ et en dérivant l'équation (I.1) par V_G , le résultat permet d'obtenir (I.3)

$$\mu_{FE} = \frac{L g_m}{W C_i V_D} \quad (I.3)$$

$$g_m = \left[\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right]_{V_D = C_{ts}} \quad (I.4)$$

La **mobilité effective** (μ_{eff}) (I.5) est valide pour de petites valeurs de V_D , elle est donc, elle aussi sensible à la résistance de contact. De plus, elle nécessite l'extraction de la tension de seuil. La conductance (g_d) (I.6) correspond à la pente de la courbe I_D - V_D dans le régime linéaire :

$$\mu_{eff} = \frac{L g_d}{W C_i (V_G - V_T)} \quad (I.5)$$

$$g_d = \left[\frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right]_{V_G = C_{ts}} = \mu_{eff} C_i \frac{W}{L} (V_G - V_{Th}) \quad (I.6)$$

La **mobilité de saturation** (I.7) est obtenue pour des valeurs de V_D importantes, elle est donc moins sensible au phénomène de résistance de contact. De plus, elle ne nécessite pas l'extraction de la tension de seuil. Cependant, elle représente un état où le canal est pincé, donc sa longueur effective (L_{eff}) est inférieure à la longueur réelle du transistor.

$$\mu_{sat} = \frac{L \left(\frac{d\sqrt{I_{DS}}}{dV_G} \right)^2}{\frac{1}{2} W C_i} \quad (I.7)$$

Comme expliqué préalablement, la mobilité est généralement sensible à la valeur de V_G , les valeurs présentées correspondent au pic de mobilité, cependant, pour obtenir de plus amples informations il est possible de tracer la mobilité en fonction de V_G .

La tension de seuil (V_{Th}) et la tension d'allumage (V_{ON})

Comme présenté précédemment la **tension de seuil** correspond au potentiel nécessaire à l'obtention d'une couche d'accumulation. C'est donc le point de passage entre l'état de transition et l'état passant du transistor. D'un point de vue pratique, plusieurs paramètres peuvent influencer la valeur de V_{Th} (Figure I.5.b). La différence entre les travaux de sortie du métal de grille et semi-conducteur, de par la courbure de bande qu'elle engendre ; mais aussi la concentration en porteurs de charge du semi-conducteur ; ou encore les pièges présents à l'intérieur de la couche isolante et à l'interface isolant/semi-conducteur.

Une fois de plus, différentes méthodologies permettent d'extraire ce paramètre. La plus répandue est l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe I_D - V_G pour V_D faible (Figure I 5.b), et de la courbe $I_D^{1/2}$ - V_G pour V_D élevée. C'est cette méthodologie qui est utilisée dans ce manuscrit. Mais d'autres, comme la valeur de V_G pour une valeur de I_D donnée sont aussi utilisées, notamment par certains industriels.

L'extrapolation linéaire, bien que largement utilisée, peut présenter une ambiguïté dans les résultats obtenus. Par exemple, lorsque μ dépend de V_G , le régime passant n'est pas linéaire. Ainsi, la valeur de V_{Th} dépendra fortement des conditions utilisées pour réaliser la régression linéaire. Pour lever cette ambiguïté, un autre paramètre est très largement utilisé dans la littérature, il s'agit de la **tension d'allumage** (V_{ON}). C'est le potentiel à partir duquel le courant I_D commence à augmenter sur le tracé $\log I_D$ - V_G (Figure I.5.b).

La pente sous le seuil

La **pente sous le seuil** (« Subthreshold Swing » : SS) (équation (I.8)) est un autre paramètre important car il caractérise l'état de transition. Il correspond à la variation de tension V_G nécessaire pour augmenter I_D d'une décade dans le régime sous le seuil. Il est exprimé en Volt par décade ($V.Dec^{-1}$). Ce paramètre est également fonction de V_G , la valeur de SS peut donc varier en fonction des conditions d'extraction, la valeur choisie est en général la plus faible. En effet, plus cette valeur est faible, plus la transition est rapide. Par conséquent, lors de l'utilisation du TFT, la puissance consommée pour réaliser un passage de l'état OFF à l'état ON sera réduite.

$$SS = \frac{dV_G}{d(\log_{10} I_{DS})} \quad (I.8)$$

Les valeurs attendues pour SS sont d'environ $0.3V.Dec^{-1}$.

Ce paramètre est particulièrement sensible aux pièges présents dans le semi-conducteur et à l'interface avec l'isolant. En effet, lors de la création de la couche d'accumulation, les états situés dans le gap sont les premiers à se remplir car ils ont des énergies plus basses que les états situés dans la bande de conduction. Ces pièges n'appartenant pas à la bande de conduction, ils ne favorisent pas l'augmentation de la conductivité. Plus les pièges sont nombreux, plus la transition

est longue. Ce phénomène est modélisé par l'équation (I.9) où N_t donne la densité de piège en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$

$$N_t = \left(\frac{SS \cdot \log(e)}{k_B T / q} - 1 \right) \frac{C_i}{q} \quad (\text{I.9})$$

Le ratio I_{on}/I_{off}

Ce paramètre est le rapport entre la valeur maximale du courant I_D et la valeur de I_D à l'état bloquant (Figure I.5b). Il s'agit d'une grandeur sans unité. Ce ratio est particulièrement important pour les TFT car ces dispositifs sont généralement utilisés comme commutateur ; par exemple dans les matrices active d'affichage LCD. Plus la valeur de ce ratio est élevée, meilleure est la commutation. En effet, un I_{off} très bas illustre un blocage du courant efficace. Le ratio I_{on}/I_{off} minimum pour obtenir des commutateurs de matrice active est de 10^6 .

Théoriquement, le plateau I_{off} doit être induit majoritairement par la conductivité intrinsèque du matériau. Expérimentalement, d'autres phénomènes sont souvent prépondérants, il peut s'agir : du bruit généré par l'outil de mesure lorsque le courant I_D est trop faible pour être mesuré et du courant de fuite traversant la couche isolante. En effet, l'épaisseur de cette dernière pouvant être très faible, il est possible que le courant la traversant puisse être supérieur au courant circulant entre la source et le drain. A cela s'ajoute le courant circulant en surface du TFT si celui-ci n'a pas été passivé correctement.

Le courant I_{on} , quant à lui, doit être le plus haut possible, d'une part, pour avoir un bon effet commutateur, et d'autre part, lorsque le TFT est utilisé pour piloter des dispositifs en courant comme les OLED dans les matrices de type AMOLED. Il dépend de la mobilité, de la géométrie du transistor (largeur (W) et longueur (L)), de la valeur de C_i et du potentiel V_D appliqué, comme précisé dans l'équation (I.1).

La fréquence de coupure

La fréquence de coupure n'est pas directement liée à la caractéristique de transfert du dispositif, mais c'est une grandeur importante pour déterminer les applications réalisables avec ces dispositifs. L'intérêt d'améliorer la mobilité est donc d'une part, d'obtenir des I_{ON} plus élevés, mais aussi de pouvoir fonctionner à des fréquences plus élevées. En effet, la fréquence de coupure de ces TFT évolue proportionnellement à la mobilité, et également de manière inversement proportionnelle à la longueur du canal. L'ordre de grandeur de cette fréquence est estimé par l'équation (I.10)[36]. Le signe inférieur ou égal est utilisé dans cette formule à cause des capacités parasites dues au recouvrement entre les électrodes source/drain et la grille. Lorsque ces capacités sont nulles, le signe égal peut être utilisé, mais plus celles-ci augmentent, plus la valeur de la fréquence diminue.

$$f_0 \leq \frac{\mu}{2\pi L^2} V_D, \text{ avec } V_D = V_G - V_{Th} \quad (\text{I.10})$$

Selon l'application souhaitée, la fréquence de coupure peut être plus ou moins haute. Par exemple pour l'industrie des télévisions à écran plat, la fréquence de fonctionnement des TFT en

silicium amorphe était de 100kHz. Cependant, l'accroissement des résolutions et des fréquences de rafraîchissement entraîne une augmentation des exigences sur les fréquences de fonctionnement. D'après la formule (I.10), une mobilité de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, une longueur de canal de $10 \mu\text{m}$, et une tension d'utilisation $V_D=1\text{V}$ sont suffisantes pour dépasser les 100kHz. Une autre application envisageable pour les TFT est leur utilisation dans des applications de type : identification radiofréquence (RFID), fonctionnant à une fréquence de 13.56MHz. Pour pouvoir dépasser cette dernière, il est crucial d'augmenter la mobilité. Un TFT ayant une mobilité de $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, une longueur de canal de $5 \mu\text{m}$, et une tension d'utilisation $V_D=2\text{V}$ devrait atteindre une telle fréquence de fonctionnement.

I.1.3 Comparaison avec le MOSFET

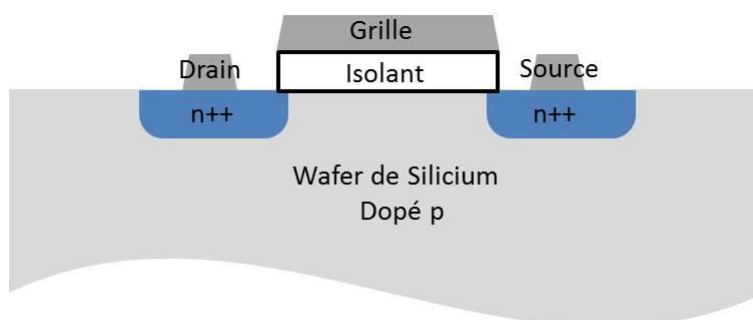


Figure I. 6 : Structure d'un MOSFET

Les MOSFET aussi bien que les TFT sont des transistors à effet de champ dans lesquels l'empilement vertical métal/isolant/semi-conducteur est présent. Par conséquent, leur principe de fonctionnement est similaire. Cependant, deux différences sont à noter :

- La première se situe au niveau de la structure. Comme il a été précédemment expliqué, les TFT sont composés uniquement de couches minces, ce qui leur permet d'avoir un coût de production faible pour des applications sur grandes surfaces, mais aussi d'envisager des applications flexibles ou encore transparentes. Le MOSFET est, quant à lui, fabriqué sur un wafer de silicium (Figure I.6). Son canal est composé de silicium monocristallin, ce qui lui permet d'obtenir des mobilités de porteurs de charge très élevées. Ce sont deux architectures complémentaires.
- La seconde se situe au niveau du fonctionnement. Pour les MOSFET, le courant passe à travers une couche d'inversion, alors que pour les TFT, il traverse une couche d'accumulation. En effet, un MOSFET à l'état bloquant peut être vu comme deux diodes PN têtes-bèches empêchant le passage du courant dans un sens comme dans l'autre. La polarisation de la grille va engendrer la création d'une couche d'inversion dans le canal, qui sera en mesure de laisser passer les électrons. Alors que le TFT à l'état bloquant s'oppose au courant uniquement à cause d'une très forte résistivité. L'accumulation des charges dans le canal provoque une augmentation de la conductivité. Ce mode de fonctionnement peut être divisé en deux sous types :
 - **Enrichissement** : si le canal est bloquant lorsque le potentiel de la grille est nul, et que l'enrichissement par polarisation est nécessaire pour permettre le passage du courant.
 - **Déplétion** : si le canal est passant lorsque le potentiel de la grille est nul, et que la déplétion par polarisation est nécessaire pour bloquer le passage du courant.

Une erreur courante est de vouloir opposer le MOSFET au TFT. Chacun de ces dispositifs possède des avantages et des inconvénients. Le point fort du premier est indéniablement ses performances (mobilité d'environ $500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), qui sont supérieures à celle généralement obtenues pour des TFT. De plus, la très bonne maîtrise des procédés de fabrication permet d'aller toujours plus loin dans la miniaturisation des composants. En 2014, Intel a atteint le nœud technologique de 14nm avec le processeur « Core M ». Cet avantage permet d'atteindre des densités d'intégration ainsi que des fréquences de fonctionnement incomparables. Parmi ses points faibles, il est possible de citer les températures de fabrication pouvant atteindre les 1000°C , notamment lors de la fabrication de l'oxyde de grille. Deux autres points faibles du MOSFET sont la taille et la nature du substrat. Il se limite à des « wafers » en silicium de 300mm de diamètre, alors que les TFT peuvent être fabriqués sur des substrats carrés ou rectangulaires qui dépassent les $2 \times 2 \text{ m}^2$ et peuvent être de différentes natures : verre, plastique, rigide, flexible voire même étirable. Ces deux architectures sont donc complémentaires. Là où le MOSFET trouve ses limites, les TFT peuvent être une alternative excellente. Le meilleur exemple est bien évidemment les matrices actives d'écran LCD, mais avec le développement de ces dispositifs de nouvelles applications voient le jour, notamment dans les « system-on-glass ». A terme, il serait même possible d'envisager des architectures 3D dans lesquelles des TFT seraient empilés sur des MOSFET, ce type d'architecture pourrait avoir des applications intéressantes, particulièrement dans les mémoires non-volatiles[37].

I.1.4 Les différents matériaux semi-conducteurs

I.1.4.1 Avantages et inconvénients des différentes technologies existantes

Comme expliqué précédemment (paragraphe I.1.1), plusieurs matériaux sont utilisables comme semi-conducteur de TFT. Pour comparer leurs points forts et leurs points faibles, différents critères sont à prendre en considération (Tableau I.1).

Tableau I. 1 : Propriétés des différents matériaux semi-conducteurs

Paramètres	a-Si :H	LTPS	Organique	IGZO
Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1 \leq$	50 – 100	0,01-10 (moy 1)	10-50
Température procédé maximale ($^\circ\text{C}$)	300	≥ 500	$200 <$	RT-300
Nombre de masque de photolithographie	4-5	5-11	4-5	4-5
Technique de dépôt	PECVD	PECVD/recuit laser	Evaporation Voie Liquide	Pulvérisation cathodique Voie liquide
Coût de production	Bas	Haut	Potentiellement bas	Bas
Uniformité Répétabilité	Très haute	Basse	Basse	Haute
Stabilité à l'air Duré de vie	Haute	Haute	Basse	Haute
Imprimabilité	Mauvaise	Mauvaise	Très haute	Haute
Polarité	NMOS	CMOS	PMOS	NMOS
Application en 2015	Très grand écran (Gen 10)	Ecran Smartphone AMOLED	Ecran Electrophoretique, détecteur	Ecran Tablette et ordinateur, TV haute résolution

Leurs performances sont évaluées grâce à la figure de mérite usuelle qui est la mobilité à effet de champ. Le coût de production est estimé en fonction de la complexité du procédé (nombre d'étapes de photolithographie, technique de dépôt ou de recuit) et de la température maximum du procédé. L'uniformité est la capacité à obtenir des TFT avec des performances répétables sur un même substrat et sur une grande surface. La durée de vie est estimée par la sensibilité à l'air et à l'humidité des matériaux semi-conducteurs. L'imprimabilité est appréciée en fonction de la difficulté de formulation de l'encre, et des performances obtenues par les dispositifs produits par impression. La polarité représente la capacité à créer des circuits de type « complementary metal oxide semi-conductor » (CMOS). Tous ces paramètres peuvent être comparés, pour chaque matériau, dans le Tableau I.1 et dans la Figure I.7.

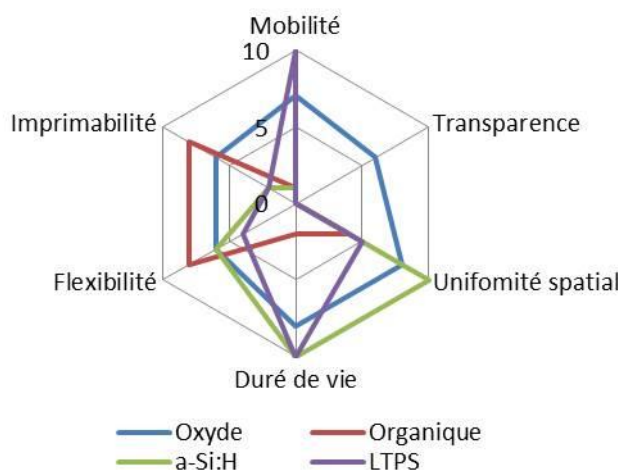


Figure I. 7 : Comparaison entre les différents matériaux [38]

Chacun d'entre eux présente des points forts et des points faibles, ce qui les prédispose chacun à des applications différentes :

- Le **silicium amorphe** est le matériau qui présente la plus faible mobilité $< 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Toutefois, c'est le matériau qui a permis l'émergence d'applications industrielles pour les TFT. Les procédés de fabrication de masse sont très bien maîtrisés, et les usines de production permettent de très bons rendements de production. De plus, sa structure amorphe permet d'obtenir une excellente uniformité sur grande surface. A ce jour, il est toujours utilisé pour réaliser de nombreux écrans plats, car sa maturité industrielle permet de réduire les coûts de production. De plus, les télévisions de très grandes tailles produites avec le procédé de 10^{ème} génération (Gen 10 : $2,98 \times 3,13 \text{ m}^2$) sont réalisées avec ce matériau.
- Le **silicium poly-cristallin** présente de très bonnes mobilités. Cependant, ses points faibles sont l'uniformité sur grande surface, ainsi que les hautes températures de recuit ($500\text{-}600^\circ\text{C}$) et le nombre de masques qui augmentent le prix de production. Par conséquent, il est actuellement utilisé pour réaliser des écrans avec de fortes densités de pixels (en pixel

par pouce : PPP) donc nécessitant des taux de rafraîchissement élevés, mais de petites dimensions pour des appareils ayant une forte valeur ajoutée. Actuellement c'est le matériau choisi pour les écrans des smartphones les plus performants. En effet, les diagonales ne dépassent pas les 6 pouces. De plus, le prix de fabrication est largement compensé par le prix des ventes de ces appareils.

- Les **matériaux organiques** ont l'avantage d'être déposés à très basse température, ils semblent donc être utilisables pour l'électronique flexible et à bas coût. Leurs performances longtemps décriées commencent à montrer des résultats très encourageants[21]. Cependant, le point sensible de cette classe de matériaux reste encore la durée de vie des dispositifs, car ils sont généralement sensibles à l'air et à l'humidité. Le dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]pyrrolo[3,2-b]pyrrole (DNPP) est actuellement un des meilleurs compromis entre les performances ($4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et la durée de vie (~ 80 jours à l'air)[39]. Comparé au silicium amorphe ou poly-cristallin, les moyens de production industrielle des dispositifs organiques ne sont absolument pas développés. Il serait nécessaire de réaliser des investissements massifs pour permettre leur industrialisation. En 2014, seule la start-up « Plastic Logic » propose des matrices actives basées sur la technologie OTFT. Si l'augmentation de leurs performances et de leur stabilité continue dans cette voie, le développement d'applications industrielles pourrait voir le jour à moyen terme.
- Les **oxydes semi-conducteurs amorphes** tels que l'IGZO, occupent actuellement la deuxième position en terme de mobilité. De plus, grâce à leur structure amorphe ils possèdent également les atouts du a-Si:H soit : une bonne uniformité sur grande surface et de faibles coûts de production. Ce matériau est donc un excellent compromis entre performance, uniformité, et prix. A la suite de ce constat de nombreux industriels ont montré de l'intérêt pour ce matériau. Le premier à avoir communiqué sur son utilisation est le Japonais « Sharp » qui possède actuellement une usine capable de produire des matrices actives de 8ème génération (Gen 8 : $2,14 \times 2,60 \text{ m}^2$). Mais d'autres industriels ont suivi, notamment Samsung LG BOE et AUO[40]. De plus, la transition a-Si:H vers l'IGZO s'effectue d'autant plus facilement que de nombreuses étapes de procédés sont communes grâce à l'utilisation de la même structure. Les investissements nécessaires pour réaliser cette transition sont donc minimes, ce qui a facilité l'implantation de ce matériau dans le milieu industriel. Il est utilisé pour des applications de tailles intermédiaires (tablette, écran d'ordinateur...) avec de très hautes résolutions. En plus de ses performances, l'IGZO possède d'autres atouts. Dans un premier temps, la possibilité de déposer ce matériau à température ambiante, ce qui le rend compatible avec les supports souples. En effet, ces substrats ne doivent pas être soumis à des températures de procédé dépassant les quelques centaines de degrés Celsius. Dans un second temps, la transparence, cet atout permet de réduire la puissance du rétro-éclairage indispensable au dispositif AMLCD et permet d'envisager de nouveaux types d'applications comme des écrans transparents.

Pour le département PS2, les objectifs principaux sont d'obtenir des dispositifs flexibles produits à bas coût avec les meilleures performances possibles. Le silicium poly-cristallin malgré ses très bonnes performances n'est pas compatible avec les substrats flexibles et les procédés bas coût. Il ne correspond donc pas aux critères de sélection. Le choix s'est donc porté sur les oxydes semi-conducteurs amorphes, et en particulier l'IGZO, car des trois matériaux restants, c'est celui qui présente les meilleures mobilités, une durée de vie et un coût de production acceptable. De

plus, il peut être déposé sur support flexible et même en utilisant des procédés d'impression. Il remplit donc tous les critères de sélection.

1.1.4.2 Nouveau matériau semi-conducteur émergeant pour les TFT

Aujourd'hui les applications semblent être bien réparties. Cependant, la science est en constante évolution, et peut voir apparaître une avancée majeure de l'une des technologies existantes ou encore l'avènement d'un matériau nouveau. Actuellement, les plus prometteurs sont le graphène, les nanotubes de carbones et les chalcogénures ou dichalcogénures (notamment : MoS_2).

Le **graphène** : ce matériau montre des mobilités intrinsèques théoriques de $200\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [41], ce qui en ferait le matériau avec les meilleures performances connues. Elles sont supérieures au silicium monocristallin, et même à l'InSb ($77\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et surpassent tous les autres matériaux utilisés pour réaliser des TFT. Dans la pratique, ces performances peuvent être approchées uniquement par des structures suspendues. En effet, la mobilité des porteurs est limitée par la diffusion due aux phonons de surface du substrat. Les premiers TFT réalisés montrent tout de même d'excellents résultats, atteignant les $1000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et les 100GHz[42]. Cependant, le défaut majeur de ce matériau est qu'il ne possède pas de bande interdite, par conséquent, son I_{off} est très élevé et donne un ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ d'environ 100. Les valeurs minimums requises pour envisager des applications CMOS sont d'environ 10^3 à 10^6 . L'étude du graphène est un sujet encore récent. À ce jour, les recherches se focalisent encore sur l'étude des propriétés physico-chimiques de ce matériau. La réalisation de dispositifs et d'applications devrait s'intensifier dans les prochaines années. Pour obtenir des feuillets de graphène, plusieurs techniques d'exfoliation ou de synthèse peuvent être mises en œuvre : la technique du scotch sur un morceau de graphite, la ségrégation du carbone en surface après chauffage d'un métal, l'utilisation des couches supérieures et inférieures d'un film de carbure de silicium (SiC), la déposition chimique en phase vapeur (CVD) en utilisant des gaz hydrocarbures, et pour terminer, l'exfoliation en phase liquide grâce aux ultrasons. Ce qui laisse penser que ce matériau semble très prometteur pour des applications dites « ultra-flexible » et « étirable ».

Les **nanotubes de carbone** : ou dénommés NTC peuvent être utilisés pour la réalisation de transistors en couches minces. Comme le graphène, ils présentent d'excellentes mobilités théoriques de l'ordre de $100\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [43] et des propriétés mécaniques leur permettant d'être éligibles pour l'électronique flexible. Mais ces valeurs sont atteintes uniquement pour des déplacements de porteurs de charge intra-nanotubes. En effet, les mobilités diminuent fortement pour les déplacements inter-nanotubes. De plus, il existe deux types de NTC, les semi-conducteurs et les métalliques. Un ratio métallique/semi-conducteur idéal doit être déterminé. Les NTC métalliques améliorent la mobilité du dispositif, mais ils augmentent le courant I_{off} , alors que les NTC semi-conducteurs limitent le passage du courant à l'état bloquant, ils donnent donc de moins bonnes mobilités. Un résultat de $35\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 6.10^6 a été démontré dans la littérature[44].

Les **chalcogénures** ou **dichalcogénures** : les matériaux de cette classe sont composés d'un métal de transition (élément avec une couche (d) incomplète) associé à un atome de la colonne de l'oxygène (exclu), ce qui donne par exemple le MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 ... A l'image du graphène ils sont étudiés pour leurs propriétés remarquables lorsqu'ils sont déposés en monocouche voire

oligo-couches. Contrairement au graphène, ils présentent un gap d'environ 1 ou 2 eV. Leurs propriétés physiques changent à partir de quelques couches atomiques, comme par exemple, le gap direct d'une monocouche qui devient indirect pour le même matériau en multi-couches[45]. Les dispositifs montrent d'excellentes propriétés, le record de mobilité atteint par le MoS₂ est de 200 cm².V⁻¹s⁻¹ avec un ratio I_{on}/I_{off} de 10⁸ lorsque il est encapsulé par une couche diélectrique de HfO₂[46]. De plus, cette technologie semble compatible avec les supports souples mais les procédés de fabrication sont encore loin d'être en voie d'industrialisation.

I.2 Propriétés physico-chimique de l'oxyde d'indium gallium zinc amorphe

I.2.1 Généralités sur les oxydes

Les oxydes sont des composés constitués d'un atome d'oxygène ainsi que d'un autre atome moins électronégatif que ce dernier. Les oxydes courants rencontrés dans la vie quotidienne sont l'oxyde de fer que l'on trouve dans la rouille, l'alumine dans la bauxite, ou encore la silice qui est présente dans le verre et le quartz.

Ces matériaux peuvent présenter des propriétés physiques très hétéroclites qui peuvent être utilisées dans un très grand nombre de domaines. Ils peuvent être : super-paramagnétique (nanoparticule de FeO), supraconducteur (YBaCuO), réfractaire (CeO₂), catalyseur (Al₂O₃, PtO₂), transparent (SiO₂) ou colorant (l'Anatase TiO₂), combustible nucléaire (MoX : PuO₂ et UO₂), voire thermoélectrique (Na_{0,7}CoO₂)... Cette liste est non exhaustive tant les applications peuvent être variées.

Malgré toutes ces différences, un point commun entre tous les oxydes est notable : ils possèdent un « grand » gap, souvent supérieur à quelques électronvolts 2-3 eV. Par conséquent, ils n'absorbent pas ou peu la lumière visible. Ils sont donc éligibles pour l'électronique transparente.

Même dans ce domaine, leurs propriétés peuvent être antagonistes. En effet, il est possible de trouver des isolants (Al₂O₃, SiO₂), des conducteurs (ITO, AZO) et des semi-conducteurs (ZnO, IGZO). Parmi les isolants, figure l'oxyde de silicium (SiO₂). Il est utilisé comme isolant dans les composants électroniques, et notamment comme isolant de grille dans les MOSFET, mais aussi d'isolant entre différents niveaux de métallisation lorsqu'il est poreux et/ou dopé (carbone ou fluor). Il a contribué à la réussite du silicium dans l'industrie du semi-conducteur. En effet, la croissance de l'oxyde SiO₂ par oxydation thermique en milieu humide est un procédé à la fois simple, bien contrôlé, et donnant d'excellents résultats en terme d'isolation et de qualité de l'interface Si/SiO₂.

Parmi les conducteurs, l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) est le plus présent dans notre quotidien. Ce matériau est à la fois conducteur et transparent, il est donc utilisé dans des applications optoélectroniques, telles que les écrans plats ou les panneaux solaires.

Les oxydes conducteurs et isolants sont donc déjà bien présents dans notre quotidien, les matériaux semi-conducteurs semblent plus en retard. Jusqu'à présent, un des matériaux les plus étudiés était l'oxyde de zinc (ZnO), à la fois pour ses propriétés optiques (gap direct ~3,3 eV) visant les diodes électroluminescentes et les photo-détecteurs, et pour ses propriétés semi-conductrices dans le cadre des TFT. Cependant, pour les TFT, depuis 2004, une nouvelle classe

d'oxyde semi-conducteur focalise l'attention des chercheurs. Il s'agit des oxydes semi-conducteurs amorphes (AOS). Grâce à leur structure amorphe, ils ont une très bonne uniformité sur grande surface, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. De plus, leur mobilité est supérieure à celle du silicium amorphe hydrogéné et celle des molécules organiques.

Le développement qui suit présente les propriétés physico-chimiques de l'IGZO et son influence sur les propriétés optoélectroniques de ce matériau.

I.2.2 Oxyde Semi-conducteur Amorphe (AOS)

I.2.2.1 Présentation

Les oxydes semi-conducteurs sont principalement constitués par des oxydes multicomposants ternaire ou quaternaire tel que : l'InGaZnO (IGZO), le InZnSnO (IZTO)[47], le ZnSnO (ZTO) [48], HfInZnO (HIZO)[49]...

Ces semi-conducteurs ont deux atouts qui les rendent particulièrement attractifs : d'une part, ils sont **transparents**, d'autre part, ils conservent de **bonnes mobilités de porteurs de charge à l'état amorphe**. Pour comprendre d'où viennent ces points forts, il est nécessaire de s'intéresser à la liaison métal-oxygène. Cette liaison est principalement ionique : les électrons de l'atome le moins électronégatif sont attirés par l'atome le plus électronégatif. Par définition, dans les oxydes l'atome le plus électronégatif est l'oxygène quel que soit le métal. Ainsi, les électrons de la plus haute orbitale de type s du métal sont transférés à l'orbitale 2p de l'oxygène (Figure I.8.a).

En physique du solide, les bandes de conduction et de valence peuvent être décrites comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques impliquées dans la liaison. La bande de valence étant stabilisée par la liaison, elle aura une énergie inférieure à l'orbitale 2p de l'oxygène, et la bande de conduction étant déstabilisée, elle aura une énergie plus haute que celle de l'orbitale ns du métal (Figure I.8.b). Ce phénomène explique pourquoi les oxydes sont généralement **transparents**. En effet, la différence d'énergie des orbitales impliquées dans la liaison métal-oxygène induit une énergie de gap importante pour les oxydes. Les gaps de ces matériaux se situent généralement autour de 3eV, mais peuvent aller bien au-delà comme par exemple l'oxyde de magnésium (MgO) qui atteint 7,8eV[50].

Plus l'énergie d'une orbitale est proche de celui d'une bande, plus son coefficient dans la combinaison linéaire sera important. Cela implique que la bande de conduction des oxydes est principalement formée par les orbitales de type s des métaux[51]. Ces orbitales sont sphériques, donc leur recouvrement est très peu affecté par la structure amorphe Figure I.8c ou cristalline (Figure I.8.d). **La mobilité des porteurs de charges est donc peu affectée** par la structure du matériau.

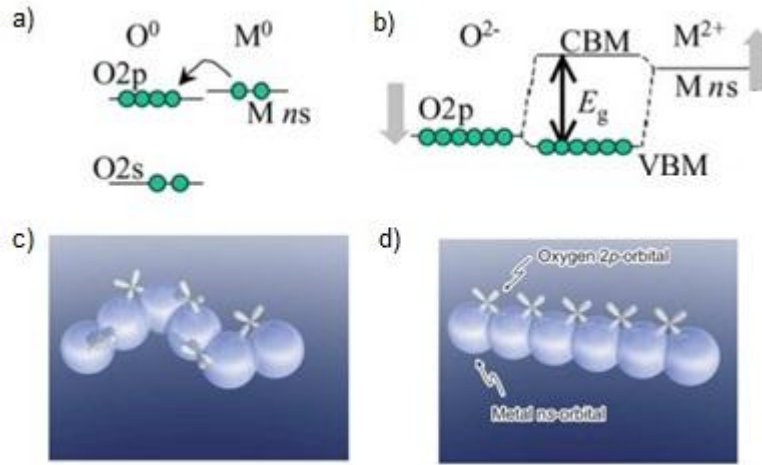


Figure I. 8 : a) Diagramme énergétique des atomes d'Oxygène et de Métal non liés b) Diagramme énergétique d'une liaison ionique Oxygène-métal VBM : Maximum de la bande de valence, CBM : Minimum de la bande de conduction c) Schéma illustrant le minimum de la bande de conduction d'un AOS d) Schéma illustrant le minimum de la bande de conduction d'un oxyde cristallin. Inspirée par [52]

Dans le cas du silicium cristallin (Figure I.9), les liaisons interviennent entre deux atomes identiques (Si-Si). Il n'y a pas de différence d'électronégativité entre les atomes, la liaison est donc principalement covalente. Le gap induit a donc une énergie plus faible égale à 1,1eV (Figure I.9.a). De plus, la bande de conduction est composée d'orbitales hybrides de type sp^3 , celles-ci sont fortement directionnelles comme l'illustre la Figure I.9.b. Ce matériau présente d'excellentes mobilités à l'état cristallin ($1000\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Cependant, à l'état amorphe le recouvrement de ces orbitales directionnelles est fortement impacté (Figure I.9.c), et par conséquent, la mobilité diminue de plus de trois ordres de grandeur ($<1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

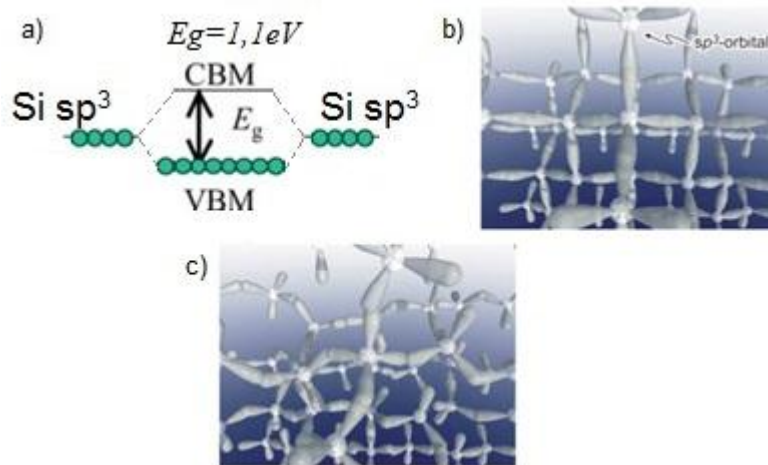


Figure I. 9 : a) Diagramme énergétique d'une liaison covalente Si-Si b) Schéma illustrant le minimum de la bande de conduction du Si monocristallin c) Schéma illustrant le minimum de la bande de conduction du a-Si:H. Inspirée par [52]

Pour les AOS, une condition supplémentaire est nécessaire pour obtenir de bonnes mobilités. Il est indispensable que les orbitales de type s formant la bande de conduction se recouvrent, pour que les électrons puissent emprunter un chemin direct. Pour que cela soit possible les orbitales doivent avoir une taille supérieure à la distance inter-cations. Les cations,

issus des métaux pauvres et ayant une configuration électronique $(n-1)d^{10}ns^0$ avec $n \geq 5$ remplissent pleinement cette condition (Figure I.10). Dans le cas des oxydes semi-conducteurs cristallins, $n \geq 4$ est suffisant pour obtenir le recouvrement entre orbitales car la distance inter-cations est plus faible que dans les matériaux amorphes. C'est pourquoi le ZnO est également un oxyde semi-conducteur très étudié.

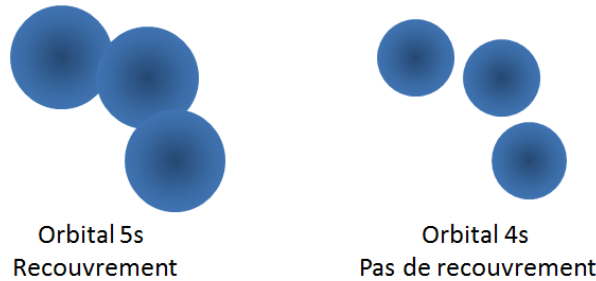


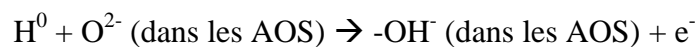
Figure I. 10 : Recouvrement des orbitales de type s en fonction de leur nombre quantique principal n

1.2.2.2 Dopage

Le dopage dans un semi-conducteur covalent (silicium, germanium...) est également complètement différent de celui des AOS. En effet, pour le premier il suffit de substituer un atome par un autre ayant un nombre de coordination (n_c) différent. Par exemple le silicium ($n_c=4$) peut être substitué par le Bore ($n_c=3$) pour créer des lacunes électroniques et doper le matériau positivement et par le phosphore ($n_c=5$), pour venir ajouter un électron et donc le doper négativement. Ce n'est pas possible dans les oxydes, d'une part, car les liaisons ioniques ont un nombre de coordination plus flexible et, d'autre part, car l'ajout d'une charge positive sera compensée par l'incorporation d'oxygène supplémentaire pendant la formation de l'oxyde pour conserver la neutralité.

Pour contrôler le dopage de ces semi-conducteurs ioniques, il faut donc modifier la stoechiométrie du matériau. Lorsque ces matériaux présentent des lacunes d'oxygène, leur concentration en porteurs de charge évolue. En effet, les deux électrons apportés par l'atome de métal, communément captés par l'oxygène (Figure I.8.a), ne peuvent plus former de liaison avec l'oxygène. Pour compenser ce manque, ils viennent doper la bande de conduction[52], et deviennent des porteurs de charge capables de conduire le courant. Les lacunes d'oxygène peuvent être vues comme les dopants dans les AOS. Il est impossible d'obtenir un film sans aucun défaut, par conséquent, ils sont naturellement dopés de type n. La voie la plus simple pour doper ces matériaux est de contrôler la quantité d'oxygène incorporée pendant le procédé de dépôt.

Il est également possible de doper les AOS en incorporant des atomes d'hydrogène dans les couches déposées. Ces atomes d'hydrogène forment des liaisons fortes avec l'oxygène, ce qui génère la réaction :



Par conséquent, le dopage par l'hydrogène génère un porteur de charge libre dans la bande de conduction. Les liaisons O-H étant fortes, ce type de dopage est très stable. Pour l'induire, la

voie la plus utilisée est de réaliser un recuit en atmosphère humide, bien qu'il soit également possible de le réaliser par implantation ionique.

Les oxydes semi-conducteurs qu'ils soient amorphes ou non, sont donc généralement dopés de type n. Pour de nombreux groupes de recherche, un des objectifs est d'obtenir des oxydes semi-conducteurs de type p pour pouvoir réaliser des circuits transparents de type CMOS. Mais cet objectif rencontre plusieurs difficultés :

- d'une part, les oxydes sont naturellement de type n à cause des lacunes d'oxygène. Il est difficile d'obtenir des matériaux de type p, et qui plus est, stables dans le temps. Même si la concentration en lacunes est très faible, le vieillissement du matériau peut générer de nouvelles lacunes.
- d'autre part, les mobilités obtenues dans les oxydes de type p sont largement inférieures à celles obtenues dans les matériaux de type n. Effectivement, la bande de valence de ces matériaux est principalement constituée des orbitales 2p de l'oxygène qui sont à la fois directionnelles et fortement localisées autour de l'oxygène. Ces deux facteurs limitent la mobilité des porteurs de charge dans la bande de valence.

Certaines équipes ont toutefois obtenu des résultats intéressants. En utilisant l'oxyde d'étain (SnO), le groupe de Fortunato a réalisé des TFT avec une mobilité de $4,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 7×10^4 pour une température de recuit de 250°C [53]. En utilisant l'oxyde de cuivre (Cu_xO), l'équipe de Zou a atteint une mobilité de $4,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 3×10^6 pour une température de recuit de 500°C . Pour réaliser des circuits de type CMOS, d'autres ont fait le choix d'associer les oxydes de type n aux matériaux organiques de type p. En effet, les TFT organiques (OTFT) présentent le problème inverse. Les matériaux organiques de type p ont généralement de meilleures mobilités que ceux de type n. L'IMEC a réalisé un microprocesseur en couches minces en couplant des TFT composés d'oxydes de type n et des TFT organiques de type p [5].

1.2.2.3 Lacune d'oxygène et densité d'états

Les lacunes d'oxygène sont donc responsables du dopage de la bande de conduction, le mécanisme impliquant ce phénomène est décrit par la Figure I.11. Lorsqu'une lacune d'oxygène survient, le métal ne forme plus de liaisons, il conserve donc ses électrons et garde son niveau énergétique. Cependant, dans le cas des oxydes, ce niveau est très proche de celui de la bande de conduction (Figure I.11.b), par conséquent, il forme un état donneur d'électrons. Mais ce cas idéal n'est pas systématique. Dans certains cas, les électrons sont libérés par le métal dans la bande de conduction, puis piégés par une lacune d'oxygène (Figure I.11.c), ce qui forme un état profond. Ces pièges sont centrés à 2,3 eV sous la bande de conduction. La différence entre ces deux mécanismes est l'espace laissé par l'oxygène. Lorsqu'il est important, les électrons pourront être piégés dans l'espace vacant ce qui abaisse l'énergie de cette lacune au-dessus de la bande de valence. Lorsque l'espace est faible les électrons ne pourront pas être piégés et resteront dans la bande de conduction.

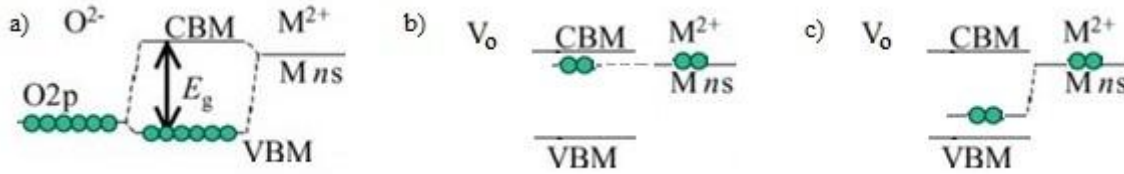


Figure I. 11 : a) Diagramme énergétique d'un AOS b) Diagramme énergétique d'une lacune d'oxygène donneuse peu profonde dans un AOS c) Diagramme énergétique d'une lacune d'oxygène profonde dans un AOS. Inspirée par [52]

La position de ces lacunes d'oxygène par rapport aux bandes est illustrée dans la densité d'états (DOS) schématisée (Figure I.12). La forte densité d'états située au-dessus de la bande de valence explique pourquoi il est impossible de créer un canal d'inversion dans les TFT basés sur les AOS.

En complément des lacunes d'oxygène, deux autres types de défauts peuvent être présents dans le gap. Le premier, 0,2eV en dessous de la bande de conduction, est présent dans les films n'ayant subi aucun traitement thermique[54]. Ces pièges peuvent être supprimés par un simple recuit supérieur à 200°C. Le second, 0,3eV en dessous de la bande de conduction, apparaît lorsque les AOS sont chauffés à très haute température (>400°C). Ces défauts n'étaient pas présents en dessous car passivés par l'hydrogène, cependant, au-delà de 400°C, l'hydrogène est désorbé du film et ne remplit plus son rôle[55].

Comme dans tous les matériaux amorphes, la DOS présente des queues de bande aussi bien sur la bande de valence que sur la bande de conduction et des niveaux profonds dans le gap. Ces trois zones sont induites par l'état désordonné de ces matériaux. Grâce à des mesures C-V, la largeur expérimentale de la queue de la bande de conduction est d'environ 20 meV [52] alors que dans le silicium amorphe elle est de 29 meV [56]. Cette amélioration serait due à la structure en orbitale s de la bande de conduction présentée dans le paragraphe I.2.2.1. La largeur de la queue de bande mesurée par des méthodes optiques donne une valeur de 150meV. Toutefois, ce résultat est dû à la convolution entre les queues de la bande de conduction et de la bande de valence. De plus, la queue de la seconde est plus large étant donné qu'elle n'est pas composée d'orbitales sphériques mais asymétriques[57]. Sa largeur est estimée entre 80 et 100 meV. La concentration en états profonds pour les AOS est estimée à $2.10^{16} \text{ cm}^{-3}.\text{eV}^{-1}$, ce qui est comparable à celle observée dans le silicium amorphe[58].

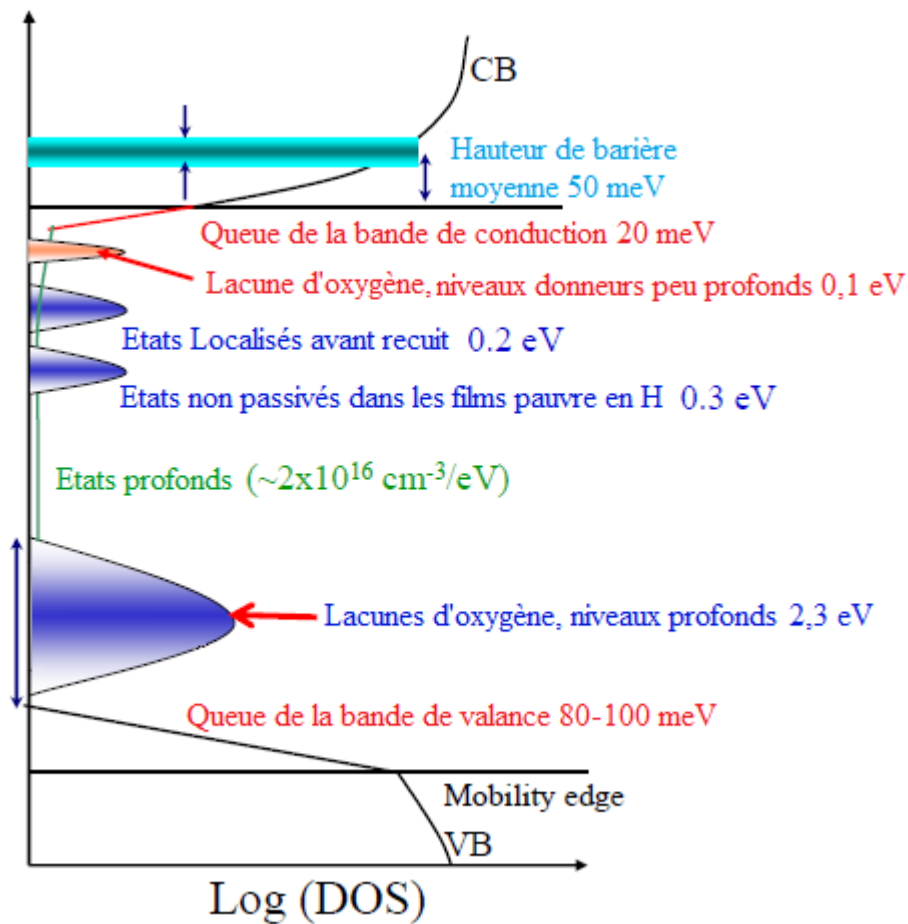


Figure I. 12 : Schéma de la densité d'état d'un AOS. Inspirée par [52]

Le minimum de la bande de conduction est représenté sur la DOS (Figure I.12). Néanmoins, le potentiel de cette bande varie en fonction de la position dans la couche. Cette variation est due au désordre compositionnel (composition locale, charge piégée, lacune d'oxygène...) présent dans les oxydes semi-conducteurs multi-composants ; ce qui forme des barrières de potentiel (Figure I.13 et I.14) au-dessus du minimum de la bande de conduction. L'amplitude moyenne de ces barrières est de 50 meV [59] et peut varier de quelques dizaines de meV.

Cette DOS a donc une influence sur le dopage des couches, mais également sur les mécanismes de conduction de porteurs de charges dans ces matériaux amorphes.

1.2.2.4 Mécanisme de conduction

Une des forces des AOS est de présenter de bonnes mobilités à l'état amorphe. Par conséquent, il est important de comprendre les mécanismes de conduction expliquant ces bons résultats. Pour ce faire, il est nécessaire de revenir sur la densité d'états des AOS (Figure I.12). Comme expliqué dans le paragraphe I.2.2.3, la bande de conduction présente une queue de bande et des barrières de potentiel au-dessus de son minimum. Le gap et la queue de bande sont constitués de pièges notamment induits par les lacunes d'oxygène. Tous les états inférieurs au niveau de Fermi sont remplis et ceux au-dessus sont libres (à 0 K). Il est important de comprendre

que la position de ce niveau va avoir une grande influence sur le mécanisme de conduction. Pour le faire varier il est possible de jouer :

- sur les propriétés intrinsèques du film comme la concentration en lacunes d'oxygène (i.e : en porteurs de charge), ou la composition du film.
- sur la tension de grille lorsque le matériau est déposé dans une structure TFT. Cette variation va engendrer une modification de la concentration en porteurs de charge dans le canal d'accumulation, et par conséquent, faire varier la position du niveau de Fermi.

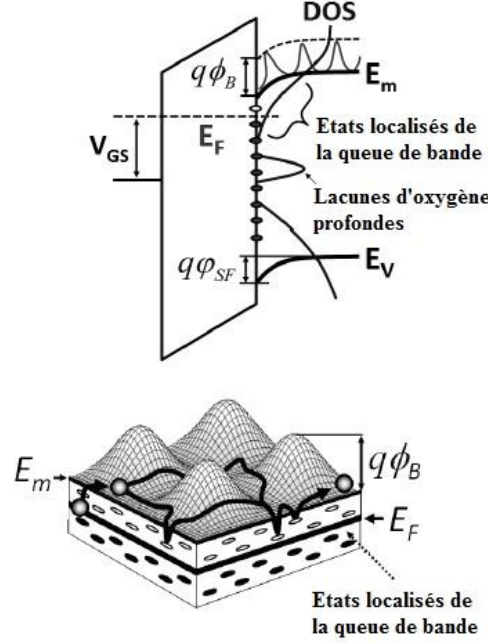


Figure I. 13 : Mécanisme de conduction dit « trap-limited conduction ». Inspirée par [59]

Lorsque le niveau de Fermi est inférieur au minimum de la bande de conduction ($E_F < E_m$), les charges piégées sont libérées dans la bande de conduction lorsqu'elles ont une énergie thermique suffisante, puis de nouveau piégées et ainsi de suite (Figure I.13). Ce modèle est dit « trap-limited conduction » (TLC) et peut être décrit par l'équation (I.11) [59][60]:

$$\mu_{TLC} = \mu_b^* A^* (V_G - V_{Th})^{2(T_t/T-1)} \quad (I.11)$$

Où A^* est relié à la densité d'états (N_{tc}), T_t est la température caractéristique et μ_b^* est la mobilité de bande modulée par un terme de percolation explicité par l'équation (I.12) :

$$\mu_b^* = \mu_b \exp\left(-\frac{-q\phi_{B0}}{kT} + \frac{(q\sigma_B)^2}{2(kT)^2}\right) \quad (I.12)$$

Où μ_b est la mobilité de bande, ϕ_{B0} la hauteur potentiel moyenne et σ_0 la variance.

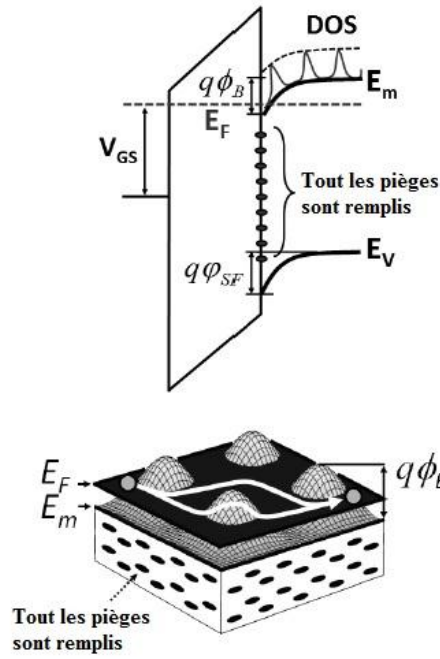


Figure I. 14 : mécanisme de conduction par percolation. Inspirée [59]

Lorsque le niveau de Fermi est au-dessus du minimum de la bande de conduction ($E_F > E_m$) tous les pièges sont remplis, la mobilité des porteurs de charge est donc uniquement limitée par les barrières de potentiel (Figure I.14). Ces barrières sont induites par le désordre compositionnel présent dans les AOS. Ce modèle est appelé « modèle par percolation ». Il est possible de modéliser ce comportement par l'équation (I.13) [59][60] :

$$\mu_{PERC} = \mu_b^* B^* (V_G - V_p)^{4[(D_B - W_B)/D_B]} \quad (I.13)$$

Où D_B est la distance moyenne entre deux barrières et W_B la largeur moyenne des barrières de potentiel et V_p est le seuil de percolation qu'il est possible d'estimer par l'équation (I.14) :

$$V_p \approx \frac{\sqrt{2\varepsilon_s (N_C + N_{tc} kT_t) (E_m - E_{F0})}}{C_i} \quad (I.14)$$

Où ε_s est la permittivité du canal, C_i la capacité induite par la grille et l'isolant et E_{F0} l'énergie de Fermi à bande plate. Il est à noter que le seuil de percolation V_p correspond au potentiel de grille pour lequel $E_F = E_m$.

En résumé, la mobilité des porteurs est gouvernée par le modèle « trap-limited conduction » pour de faibles potentiels de grille, et par le modèle de percolation pour de forts potentiels de grille. Ce qui montre bien que la mobilité est variable en fonction de la tension de grille comme présentée dans le paragraphe I.1.2.3. Pour être rigoureux il faut noter qu'à très basse température le modèle TLC n'est plus applicable. En effet, l'énergie thermique des porteurs n'est plus suffisante pour les libérer dans la bande de conduction. Dans ce cas, les porteurs passent d'un

piège à l'autre par effet tunnel et le modèle utilisé est dit « variable range hopping » (VRH). Cependant, ce cas se produit loin des températures de fonctionnement des TFT.

Dans le silicium amorphe le niveau de Fermi n'atteint jamais la bande de conduction, la mobilité est donc principalement dirigée par le modèle TLC. Ces phénomènes limitent la mobilité des porteurs de charge en dessous de $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [57][58], donc à des valeurs plus faibles que celles obtenues par les AOS. Les matériaux organiques, quant à eux, sont généralement régis par le modèle VRH ce qui explique pourquoi leur mobilité est faible.

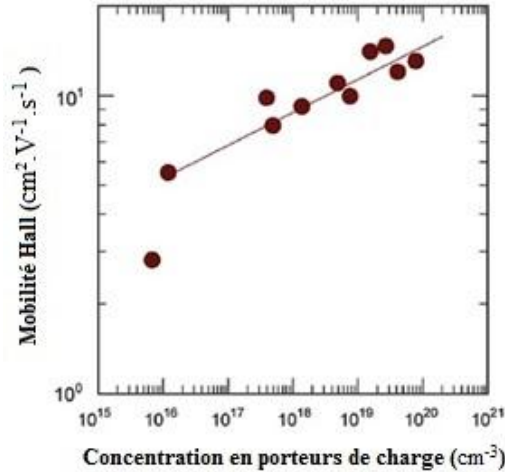


Figure I. 15 : Mobilité Hall de l'IGZO en fonction de la concentration en porteur de charge. Inspirée par [51]

Dans les AOS, il est à noter que la mobilité augmente avec la concentration en porteurs de charge. En effet, celle-ci entraîne une augmentation du niveau de Fermi ce qui permet de passer le seuil de percolation et d'être moins impacté par les barrières de potentiel. Ce comportement a été validé expérimentalement[61][62] (Figure I.15). Dans le cas des semi-conducteurs cristallins type silicium, le comportement inverse est observé. La mobilité des porteurs de charge diminue lorsque le nombre de porteurs de charge augmente, car elle est altérée par la diffusion coulombienne des porteurs sur les défauts et les dopants présents dans le réseau cristallin.

Pour optimiser les caractéristiques d'un TFT la concentration en porteurs de charge est un paramètre important. Certes, si elle est très élevée la mobilité obtenue sera meilleure, mais il sera difficile, voire impossible, de « dépléter » le canal. Ceci entraîne des valeurs de V_{Th} importantes ainsi que des courants de fuite I_{off} élevés. Il a été démontré que la concentration en donneurs optimale est $10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ce qui correspond à une mobilité d'environ $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et à une concentration en porteurs de charge de 10^{-18} cm^{-3} [63].

I.2.3 Oxyde de Gallium Indium Zinc (IGZO)

I.2.3.1 Composition chimique de l'IGZO

Comme évoqué dans le paragraphe I.2.2.1, une des conditions pour obtenir un AOS utilisable dans les TFT est d'avoir au moins un cation satisfaisant la condition $(n-1)d^{10}ns^0$ avec $n \geq 5$. Différents atomes peuvent former ces cations. Le premier d'entre eux est le cadmium (Cd). Son oxyde (CdO) pourrait être utilisé dans les AOS. Cependant, sa forte toxicité est un point négatif en vue d'une production massive. L'atome suivant est l'indium (In). Il s'oxyde sous la

forme In_2O_3 . Pour être un AOS, il lui manque deux propriétés. D'une part, la concentration en porteurs de charge dans ce matériau est supérieure à 10^{20} cm^{-3} ; ce qui est trop élevée pour réaliser des TFTs, ce matériau est « trop conducteur ». D'autre part, l'oxyde d'indium cristallise très facilement à basse température, il est donc impossible d'obtenir des films amorphes et stables dans le temps.

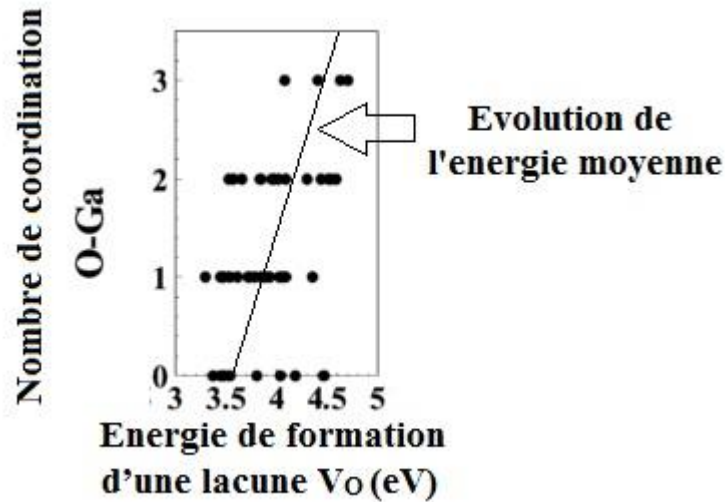


Figure I. 16 : Energie de formation d'une lacune d'oxygène pour différents nombres de coordination avec le gallium. Inspirée [52]

Pour résoudre ces problèmes, la meilleure stratégie est de réaliser des oxydes multi composants :

- l'ajout d'oxyde de gallium (Ga_2O_3) permet de réduire la concentration en porteurs de charge. Comme le montre la Figure I.16, l'énergie de formation des lacunes d'oxygène augmente lorsque le nombre de coordination d'ions gallium augmente[52]. L'énergie de liaison Ga-O est plus élevée que l'énergie de liaison In-O. L'ajout de Ga_2O_3 permet d'obtenir des concentrations en porteurs de charge compatibles avec la réalisation de TFT.
- L'ajout de ZnO permet d'augmenter la température de cristallisation de la couche d'IGZO. La structure d'oxyde quaternaire (IGZO) est plus « complexe » que celle d'un oxyde ternaire (InGaO , ITO) ou binaire (In_2O_3). La cristallisation nécessite donc une énergie plus forte. Par conséquent, la température de cristallisation est plus élevée pour l'IGZO (500°C) [35] que pour l' In_2O_3 qui a une structure cristalline même lorsqu'il est déposé à température ambiante[64].

Dans la littérature, deux sigles sont utilisés : IGZO ou GIZO. Le groupe de Hideo Hosono (le premier à avoir publié sur ce matériau) utilise IGZO. Cependant, en Europe, le groupe d'Elvira Fortunato (également très productif dans le domaine des AOS) préfère utiliser l'acronyme GIZO. Toutefois, le premier sigle est le plus utilisé dans la littérature, c'est par conséquent cette dénomination qui est utilisée dans ce manuscrit.

I.2.3.2 Influence de la composition sur les propriétés électriques

En utilisant le terme IGZO, une information très importante sur la couche est négligée. Il s'agit du ratio entre les atomes métalliques. En effet, les propriétés de ce matériau changent fortement en fonction du ratio In : Ga : Zn, notamment les propriétés électriques. Pour obtenir un TFT utilisable dans des applications de matrice active ou RFID, il est nécessaire d'avoir une concentration en porteurs de charge d'environ 10^{18} cm^{-3} et la plus haute mobilité possible. Ce ratio a été investigué par de nombreuses équipes, et toutes semblent parvenir aux résultats présentés dans la Figure I.17.

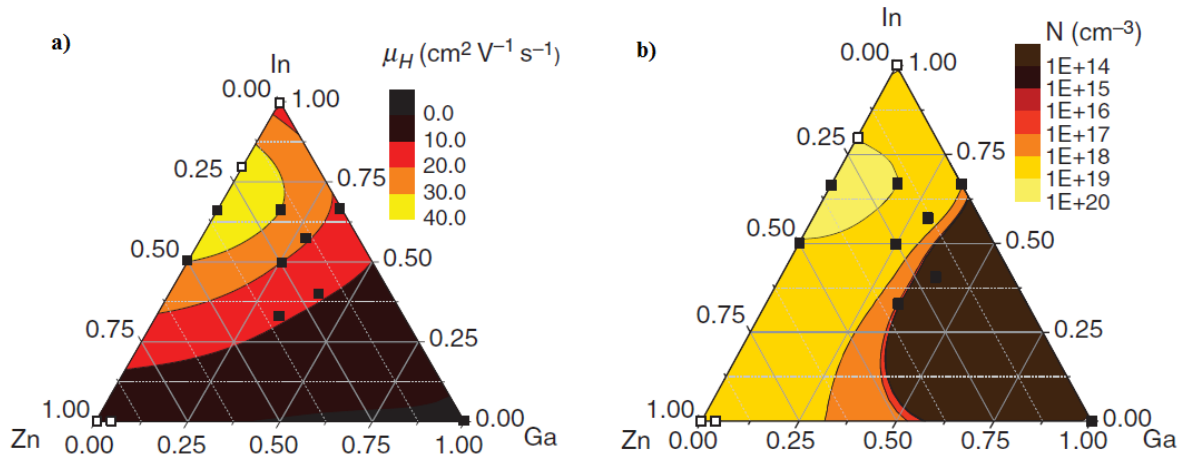


Figure I. 17: Diagramme ternaire présentant a) les mobilités et b) la concentration en porteur de charge en fonction du ratio In : Ga : Zn. Inspirée par [35]

Il est à noter que le procédé de déposition a une forte influence sur les valeurs de mobilité et de concentration en porteurs obtenues (paragraphe I.3.2). Cependant, après recuit, les écarts dus au procédé se réduisent. Les valeurs présentées dans la Figure I.17 sont donc obtenues après recuit, ce qui permet d'observer l'influence du ratio In : Ga : Zn sur les propriétés électriques.

Les diagrammes ternaires confirment les explications données précédemment :

- les valeurs de mobilité (Figure I.17.a) sont meilleures pour les films riches en indium. Ce dernier forme les cations ayant des orbitales $(n-1)d^{10}ns^0$ avec $n \geq 5$ qui contribuent principalement à l'amélioration de la mobilité des porteurs de charge.
- les concentrations en porteurs de charge (Figure I.17.b) sont plus faibles pour les films riches en gallium. Cela confirme que l'ajout de gallium dans le film permet la diminution du nombre de lacunes d'oxygène et par conséquent du nombre de porteurs de charge.

Au vu de ces diagrammes, le ratio 2 : 1 : 1 semble être un des meilleurs compromis. Il s'agit de la cible choisie pour réaliser les expériences présentées dans ce manuscrit.

I.3 Caractéristiques et préparation des TFT composés d'IGZO

Après avoir étudié dans un premier temps les généralités sur les TFT puis dans un second temps les propriétés physico-chimique du matériau semi-conducteur IGZO, il est nécessaire de s'attarder spécifiquement sur les TFT composés d'IGZO afin de comprendre comment optimiser les performances de ces derniers.

I.3.1 Effets parasites présents dans les TFT à base d'IGZO

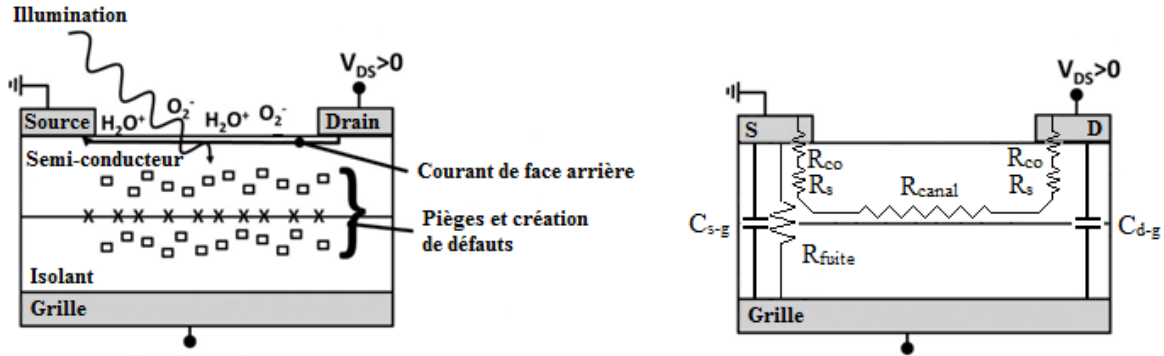


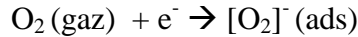
Figure I. 18 : Effet parasite pouvant influencer les performances du TFT. Inspirée par [65]

Le fonctionnement du TFT idéal a été décrit dans le paragraphe I.1, cependant, dans la pratique, de nombreux effets parasites surviennent. Afin d'optimiser les performances de ces dispositifs, il est important de les connaître et les comprendre afin de les minimiser.

Plusieurs mécanismes pouvant détériorer les performances du dispositif ont été identifiés et sont illustrés sur la Figure I.18 :

- Pièges dans le canal : comme il a été expliqué dans le paragraphe I.2.2.3, de nombreux pièges peuvent être formés dans le canal. Il peut s'agir aussi bien de défauts donneurs que de défauts accepteurs. Pour que les performances du TFT soient optimales (mobilité élevée, tension de seuil proche de 0 et ratio I_{on}/I_{off} élevé), la densité de ces pièges doit se situer aux alentours de 10^{18} cm^{-3} . Le procédé de dépôt a une forte influence sur ce paramètre. Il est étudié dans le paragraphe I.3.2.2.
- Pièges dans l'isolant : le dépôt de l'isolant n'est pas à négliger. En effet, un mauvais isolant peut également générer une densité de pièges importante dans la couche. Les charges piégées doivent être compensées par la polarisation de la grille ce qui entraîne un décalage de la tension de seuil V_{Th} .
Même si la conductivité du matériau choisi est généralement très faible, un courant de fuite peut tout de même subsister. Il s'agit généralement d'un mécanisme de conduction par saut entre les défauts. Par conséquent, les joints de grain sont souvent des voies privilégiées pour le transport du courant dans l'isolant. Le courant de fuite à travers l'oxyde entraîne une hausse du courant I_{off} , et donc une dégradation du rapport I_{on}/I_{off} . L'isolant est étudié dans le paragraphe I.3.4.1.
- Interface isolant semi-conducteur : cette interface est source de défauts. Ils sont générés par la discontinuité physico-chimique. Pour les réduire, il est important de faire attention à la rugosité d'interface, et par conséquent, aux choix des matériaux (substrat et isolant) et des procédés de dépôt aussi bien pour l'isolant que pour le semi-conducteur. Une indication sur la qualité de cette interface peut être obtenue grâce à la valeur de la pente sous le seuil (SS).

- Interface semi-conducteur air : les oxydes métalliques sont connus pour être de bons détecteurs (gaz, humidité...)[66][67]. En effet, la surface des oxydes métalliques semi-conducteurs est sensible aux molécules présentes dans l'air, notamment à l'oxygène et à l'eau. Les molécules d'oxygène sont chimisorbées en surface suivant le mécanisme :



Un électron de la bande de conduction est donc capturé par la molécule d'oxygène. Ceci crée une zone de déplétion à la surface du matériau qui va passiver l'IGZO.

Les molécules d'eau ont l'effet inverse[68], elles agissent comme donneurs d'électron suivant le mécanisme :



Dans ce cas, une couche d'accumulation se crée en surface du semi-conducteur, un courant indésirable peut ainsi apparaître (Figure I.18), ce qui entraîne une augmentation du courant I_{off} .

Les adsorptions et désorptions sont sensibles à différents paramètres comme la température ou l'illumination. Ces phénomènes provoquent donc des variations des caractéristiques des TFT. Pour les éviter, il est indispensable d'ajouter une couche de passivation sur le canal en IGZO. Cette couche est étudiée dans le paragraphe I.3.4.3.

- Interface métal-semi-conducteur : cette interface présente également une discontinuité physico-chimique, cependant, à la différence des deux autres, celle-ci est traversée par un courant. Deux types de contact peuvent être obtenus :
 - Soit un contact ohmique lorsque le travail de sortie du métal (W_f) est inférieur en valeur absolue à l'affinité électronique du semi-conducteur (E_{EA}) ($|W_f| < |E_{\text{EA}}|$). Dans ce cas une barrière de potentiel se crée, mais celle-ci est franchie par différents mécanismes (émission thermo-ionique, effet tunnel, effet tunnel thermiquement assisté). Ce phénomène va engendrer une résistance de contact (R_{CO}) qui va s'opposer au passage du courant.
 - Soit un contact Schottky dans le cas contraire ($|W_f| > |E_{\text{EA}}|$). Dans ce cas la barrière de potentiel sera plus élevée et les électrons ne pourront la franchir qu'à partir d'une tension de seuil. Il en résulte une caractéristique non-linéaire.

Dans le cas des transistors en couches minces il est indispensable d'avoir un contact ohmique avec la résistance de contact la plus faible possible. La source et le drain sont étudiés dans le paragraphe I.3.4.2.

- Résistance parasite sous le contact (R_s) : la couche d'accumulation se situe proche de l'interface. Si l'épaisseur du semi-conducteur est importante, le transport des électrons jusqu'à l'interface engendre une résistance parasite (R_s).

La résistance totale est donc :

$$R_{\text{TOT}} = 2R_{\text{CO}} + 2R_s + R_{\text{canal}}$$

Pour optimiser les performances du TFT, il est important de minimiser les résistances de contact et les résistances parasites.

- Capacité de recouvrement source grille (C_{s-g}) et drain grille (C_{s-g}). Ces capacités sont dues au recouvrement entre la grille et les électrodes sources drain. Elles ont un effet parasite

lorsque le TFT est utilisé à haute fréquence. Plus elles sont importantes, plus la fréquence de coupure des dispositifs sera réduite. La structure est étudiée dans le paragraphe I.3.3

Les lacunes d'oxygène, défauts et impuretés sont des pièges à électron qui modifient les propriétés du transistor. Ils sont présents dans le canal, mais aussi dans l'isolant et à l'interface entre ces deux matériaux. La lumière et la température sont également des paramètres qui peuvent jouer sur le nombre de défauts, et donc sur la stabilité des dispositifs. La dernière source d'instabilité est l'exposition de la surface du canal à l'air ambiant, et à d'éventuelles contaminations.

Dans le paragraphe suivant, les points importants relatifs à la fabrication des TFT composés d'IGZO sont exposés, notamment l'étude des paramètres de dépôt de l'IGZO, le choix de la structure la plus adaptée et celui des matériaux pour chaque couche. Pour clore cette partie, les différentes études sur la stabilité des dispositifs sont présentées.

I.3.2 Dépôt de l'IGZO

I.3.2.1 Présentation des différentes techniques de dépôt d'IGZO

L'étape la plus critique dans la fabrication des TFT est évidemment le dépôt du semi-conducteur. Si celle-ci n'est pas maîtrisée, le dispositif risque de présenter une trop grande concentration en porteurs de charge, ou au contraire, une mobilité trop faible. Pour réaliser ce dépôt, différentes techniques peuvent être utilisées :

- La « **pulsed laser deposition** » PLD : un laser pulsé est focalisé sur une cible placée dans une chambre à vide pour vaporiser le matériau à déposer. Dans le cas des oxydes, une faible pression d'oxygène est introduite pour contrôler la stœchiométrie du dépôt et ainsi le dopage. Cette méthode a l'avantage d'avoir des réglages de bases simples et de produire des films poly-cristallins de haute qualité. Les premiers dépôts d'IGZO ont été réalisés avec cette technique[7]. Cependant, pour les AOS, elle se limite à l'étude en laboratoire car elle est limitée à de petites surfaces de par l'utilisation d'un laser.
- La **pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence** [69]: il s'agit d'un procédé fonctionnant grâce à un plasma généré à température ambiante et pression réduite. Ce plasma est nécessairement composé d'un élément de la colonne des gaz rares, généralement l'argon, et peut être complété par d'autres gaz, tels que l'oxygène ou l'azote, afin d'effectuer une pulvérisation réactive ou de contrôler la stœchiométrie du dépôt. Une cible du matériau à déposer est polarisée dans cette atmosphère, ce qui accélère les ions du plasma vers la cible. Ce bombardement entraîne la pulvérisation d'atomes ou de groupes d'atomes, qui viennent ensuite se déposer sur le substrat installé face à la cible. L'éjection est un phénomène mécanique qui est dû aux nombreuses collisions entre les ions issus du plasma et les atomes présents dans la cible. Pour améliorer le rendement de cette technique, un magnétron est ajouté. Il maintient les électrons secondaires, émis lors des chocs, au voisinage de la cible grâce à son champ magnétique. Ces électrons ionisent ensuite de nouveaux atomes d'argon qui bombarderont à leur tour la cible. Un des avantages de cette technique est qu'elle peut être utilisée sur tout type de matériaux, conducteur, mais aussi isolant ou semi-conducteur. Il est nécessaire d'extraire les charges accumulées dans la cible par le bombardement ionique, pour cela si la cible est

conductrice il suffit de la mettre à la masse. Cependant, si elle est isolante, ou peu conductrice, la cible doit être polarisée alternativement pour accélérer les ions, puis pour évacuer les charges. Pour ce faire un signal radiofréquence est utilisé. Un autre avantage est la grande diversité des cibles utilisables. Le processus d'éjection étant mécanique, les cibles peuvent être utilisées pour déposer des alliages ou des matériaux composites. De plus, ces cibles peuvent être de différentes formes et tailles, pour qu'elles soient adaptées aux substrats. Ce dernier point est très important dans l'électronique grande surface car il permet d'obtenir de bons rendements de production industrielle sur grandes surfaces. La recherche aussi bien que l'industrie se sont majoritairement tournées sur cette technique pour déposer de l'IGZO.

- Les **dépôts en voie liquide** : Les AOS sont principalement déposés sous vide mais depuis quelques années la voie liquide est de plus en plus étudiée, notamment par l'IMEC[5], Evonik, le CEA[70], et bien d'autres universités. Dans un premier temps la formulation d'une encre est nécessaire. Ensuite, pour réaliser les dépôts à partir d'une solution, plusieurs méthodes de dépôt sont utilisées. Les plus courantes sont le spin-coating, l'impression jet d'encre, les bains de déposition chimique (« chemical bath deposition »), ou le « spray pyrolysis ». Les dépôts en voie liquide sont peu coûteux, rapides à produire même sur de grandes surfaces et donnent une très bonne uniformité. Pour l'IGZO, des mobilités de $14 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ont été atteintes[71]. D'autres matériaux donnent des résultats encore plus encourageants avec des mobilités record de $27.3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ pour le ZTO (« Zinc Tin Oxide ») [72] et de $90 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ pour l'IZTO (« Indium Zinc Tin Oxide »)[73]. Les dépôts en voie liquide ne sont pas encore industrialisés mais leurs résultats laissent présager d'un avenir commun dans des applications à bas coût.
- La « metal organic chemical vapor deposition » (**MOCVD**) : il s'agit d'une variante de « chemical vapor deposition » (CVD), dans laquelle les précurseurs gazeux sont des organométalliques. Un substrat est exposé à ces précurseurs organométalliques en phase gazeuse. Ils réagissent en surface pour former le dépôt souhaité. La compagnie coréenne Jusung, fournisseur d'équipements et en particulier de bâtis de dépôt par MOCVD a réussi des dépôts d'IGZO grâce à cette technique. De plus, tout récemment la compagnie AUO a fait une démonstration d'écran AMOLED utilisant une couche d'IGZO déposée par MOCVD[74]. Cette technique est très intéressante pour la production de couches très grande surface Gen 8 et plus.

Dans ce manuscrit deux types de procédés seront utilisés. Dans un premier temps la pulvérisation cathodique, reconnue pour produire des films d'IGZO de qualité, a été utilisée. Elle a permis de comparer nos résultats à ceux présents en nombre conséquent dans la littérature. Tous les films d'IGZO réalisés dans les chapitres 2 et 3 utilisent cette méthode. Un des objectifs du département PS2 étant d'obtenir des dispositifs à bas coût, il paraît indispensable dans un second temps d'étudier les procédés de dépôt par voie liquide, et notamment l'impression jet d'encre d'AOS. Cette étude est développée dans le chapitre IV.

1.3.2.2 Influence des différents paramètres de pulvérisation cathodique

Pour déposer un film d'IGZO par pulvérisation cathodique il est possible de jouer sur un grand nombre de facteurs (pression totale, pression partielle d'oxygène, puissance RF du dépôt...). Il est nécessaire de contrôler tous ces paramètres pour obtenir un TFT utilisable. En

effet, le procédé de dépôt a une forte influence sur la concentration en oxygène, donc sur le dopage du film.

Oxygène

Faire varier la **pression partielle d'oxygène** est la manière la plus directe pour modifier la stœchiométrie du film. Comme expliqué dans les paragraphes I.2.2.2 et I.2.2.3, les lacunes d'oxygène sont les dopants de l'IGZO, de plus, la mobilité augmente avec la concentration en porteurs de charge. Expérimentalement, P. Barquinha, a montré un lien entre la mobilité des porteurs de charge et la pression partielle d'oxygène. Plus cette dernière augmente, plus la mobilité diminue[75]. Cette constatation est cohérente avec les théories évoquées précédemment car l'augmentation de la pression partielle d'oxygène diminue le nombre de lacunes d'oxygène et par conséquent, la concentration en porteurs de charge.

Cependant, il est nécessaire de trouver un compromis pour la mobilité car la concentration en porteurs de charge ne doit pas être trop importante (environ 10^{18}cm^{-3}). Pour cela, il est nécessaire d'introduire de l'oxygène durant le dépôt. Il a également été montré que l'oxygène présent dans le film influence la tension de seuil, il est donc possible d'obtenir des TFT à déplétion (V_{Th} négatif) ou à enrichissement (V_{Th} positif)[75].

Puissance radiofréquence et pression de dépôt

Il est important de traiter la puissance radiofréquence (P_{RF}) et la pression de déposition (P_{dep}) dans l'enceinte simultanément. En effet, ces deux paramètres ont une influence similaire sur le film. Elles jouent toutes les deux sur la densité du dépôt obtenu. Cependant, les causes sont différentes. P_{dep} , agit sur le libre parcours moyen des espèces pulvérisées dans l'enceinte (i.e : une diminution des collisions entre la cible et le substrat). Alors que P_{RF} agit sur l'énergie d'éjection des atomes.

Pour le dépôt d'IGZO, un compromis doit être trouvé pour ces paramètres. En effet, une puissance radiofréquence trop élevée[75] ou une pression de déposition trop basse[32] vont induire le bombardement du substrat. Ceci aura deux effets néfastes, d'une part, cela augmentera la rugosité d'interface isolant semi-conducteur et d'autre part, cela donnera des films ayant une concentration en porteurs de charge trop élevée pour présenter un effet transistor. L'opposé, consistant à produire des films avec une pression de déposition trop haute, générera des densités de piège plus élevées. En effet, si l'énergie cinétique avec laquelle les atomes arrivent sur le substrat est trop faible, ils ne pourront pas se réorganiser, ce qui formera des pièges.

Recuit

Une très grande diversité de **recuits** ont été testés dans la littérature, à différentes températures généralement comprises entre 100 et 500°C, sous différentes atmosphères (air, oxygène humide, oxygène sec, ozone, hydrogène, argon, sous vide...) et éventuellement assisté par UV ou laser[76]. De plus, ces études ont été réalisées sur des films produits avec différents procédés (riche ou pauvre en oxygène, haute ou basse pression, composition de la cible...). Il est donc difficile d'extraire une règle générale sur les effets du recuit.

Cependant, deux constats semblent récurrents :

- le premier est une évolution de la structure du matériau. Un procédé de pulvérisation trop puissant va engendrer des contraintes dans le film. Le recuit va permettre de relaxer ces contraintes. Cette relaxation intervient entre 200°C et 300°C. Ce phénomène n'est donc pas dû à la cristallisation du film qui commence à une plus haute température (500°C)[52]. Il peut aussi être observé une densification du film[32]. Dans les deux cas ces changements améliorent la mobilité.
- Le deuxième constat est une évolution de la composition chimique des films. Plusieurs paramètres peuvent être impactés, dans un premier temps la concentration en oxygène. Il y a un échange entre les molécules d'oxygène présentes dans l'atmosphère et celles présentes dans le film[77]. Par conséquent, cet échange dépendra de l'atmosphère utilisée et des propriétés chimiques du film. Par exemple, un film pauvre en oxygène recuit dans une atmosphère oxygénée montrera une réduction de sa concentration en porteurs de charge grâce à une meilleure oxydation du film[75]. Inversement, si un film riche en oxygène est recuit sous azote, il y aura une désorption de l'oxygène et par conséquent, une augmentation de la concentration en porteur de charge[52]. Le même genre de comportement peut être observé avec une atmosphère hydrogénée[77]. Le dernier effet du recuit est une modification de la composition chimique. Cette évolution est due à la suppression d'impuretés dues au traitement chimique mis en œuvre lors des procédés de photolithographie.

Il a été démontré que le recuit en milieu humide à 300°C est l'un des plus efficaces pour, à la fois, améliorer la mobilité des porteurs et l'uniformité des performances obtenues. Il permet aussi de réduire le nombre de pièges à électron. Ceci s'explique par l'incorporation de molécules d'H₂O et H₂ dans le film qui stabilise les liaisons[78].

Au-dessus de 500°C la cristallisation des couches minces d'IGZO est observée[52]. Il y a donc une perte du caractère amorphe du matériau. De plus, cette température n'est pas compatible avec l'utilisation des supports souples et se rapproche des températures de procédé du LTPS. Toutes ces raisons expliquent que les films d'IGZO déposés par PVD ne sont jamais recuits au-delà de cette température.

I.3.3 Structures des transistors

Les différentes structures de TFT ont déjà été présentées dans le paragraphe I.1.2.2. Le choix de la structure est important car fortement lié aux propriétés du semi-conducteur, et aux procédés de dépôt qui lui sont associés. A l'exception de la couche de passivation indispensable pour les TFT composés d'IGZO (paragraphe I.3.1), les structures possibles restent identiques à celles présentées dans la Figure I.3 :

- « **Décalée grille basse** » : il s'agit de la structure utilisée pour la production des transistors en a-Si:H. Elle a également été adoptée par les industriels pour réaliser les matrices actives composées d'IGZO car ceci demande moins d'investissements pour convertir les lignes de production à l'IGZO. Cette structure a l'avantage de présenter de très bonnes propriétés électriques, et notamment, un excellent état off. Elle peut être produite de manière facile et fiable[79]. De plus, la structure décalée est privilégiée par rapport à la structure « **coplanaire grille basse** » car la présence des contacts source et drain sous le semi-conducteur entraîne l'oxydation des métaux lors du dépôt. Ceci limite l'injection des

porteurs dans le canal[63]. Dans la structure décalée grille haute, les contacts source et drain sont donc déposés au-dessus de l'IGZO. Un procédé de gravure est utilisé pour délimiter les électrodes. Cette étape est une des plus critiques car elle endommage la face arrière du canal. Pour éviter cela, deux stratégies sont utilisées par les industriels. La première consiste à ajouter une couche permettant d'arrêter la gravure et donc de protéger le canal. Elle donne de meilleurs résultats mais nécessite une étape supplémentaire de photolithographie. La seconde est simplement de graver l'arrière du canal. Généralement, l'épaisseur du semi-conducteur est plus élevée pour limiter l'impact sur l'interface isolant semi-conducteur[58]. Dans les deux cas une couche de passivation est nécessaire car l'IGZO est sensible à l'humidité et à l'oxygène.

- « **Coplaire et décalée Grille haute** » : les structures grille haute ont été employées dans les premières publications traitant de l'IGZO[7], notamment pour leur simplicité de fabrication. En effet, il est possible de réduire le procédé à deux étapes de photolithographie. L'autre avantage de ces structures est que le canal n'est pas en contact avec l'air. Il est protégé par la grille et l'isolant de grille qui jouent le rôle de couche de passivation. D'autre part, les capacités et les résistances parasites sont plus faibles avec ces structures, ce qui permet d'améliorer les performances tout en réduisant la taille du canal. Ces structures pourraient être éligibles pour des applications RF nécessitant des hautes performances[80].

Dans ce manuscrit, les structures utilisées sont la structure décalée grille basse pour les vastes informations qu'il est possible d'extraire de la littérature et la structure grille basse commune présentée dans la Figure I.4 pour sa simplicité de mise en œuvre.

I.3.4 Matériaux et procédés de dépôt pour les électrodes, l'isolant et la couche de passivation

Les performances du transistor sont bien évidemment imposées par le canal du transistor. Toutefois, il est important de comprendre quels matériaux associer à l'IGZO afin d'obtenir les performances et la stabilité souhaitées. En effet, un isolant mal choisi ou des métaux non adaptés peuvent avoir des effets catastrophiques sur les performances et la stabilité du TFT. Il est donc indispensable de passer en revue les différentes couches pour déterminer les matériaux les plus adaptés.

I.3.4.1 Isolant

L'isolant est souvent traité au second plan, pourtant la couche d'accumulation se situe à l'interface isolant semi-conductrice. La couche diélectrique est également très importante dans les TFT. L'isolant a un effet direct, à la fois sur la stabilité et sur les performances du transistor. La concentration en porteurs de charge dans la couche d'accumulation est directement reliée aux caractéristiques de l'isolant par l'expression de la capacité électrique (équation (I.15)) :

$$C = \frac{Q}{U} \quad (\text{I.15})$$

Par conséquent, une capacité de grille (C_g) élevée permettra d'obtenir un courant I_{ON} élevé avec une tension d'opération plus faible. Dans le cas des TFT, cette capacité est définie par la formule du condensateur plan donnée par l'équation (I.16) :

$$C_g = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{W.L}{e} \quad (I.16)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative du matériau aussi notée κ , W et L respectivement : la largeur et la longueur du canal et e l'épaisseur de la couche isolante. Par conséquent, pour optimiser les TFT il est possible de jouer sur la constante diélectrique du matériau et sur l'épaisseur de la couche.

Cependant, d'autres paramètres sont à prendre en compte, en particulier le courant de fuite et la tension de claquage de ces matériaux. Pour estimer théoriquement le courant de fuite il est important de connaître le gap et tout particulièrement l'écart entre la bande de conduction de l'isolant et le minimum de la bande de conduction du semi-conducteur. Pour que le blocage soit efficace il faut que cet écart soit supérieur à 1eV[81]. S'il est en dessous de cette valeur, les porteurs de charge pourront traverser la barrière de potentiel grâce à des mécanismes tel que l'émission Poole-Frenkel ou l'émission Schottky.

D'autre part, si l'oxyde est trop fin, les électrons pourront traverser la barrière de potentiel par effet tunnel direct ou par effet tunnel Fowler-Nordheim.

Le dernier point important dans le choix de l'isolant est la structure du matériau. En effet, il est préférable d'avoir des isolants amorphes, d'une part, car ils présentent une rugosité plus faible que les matériaux cristallins et d'autre part, car les joints de grain sont des chemins préférentiels pour le courant de fuite.

Le Tableau I.2 présente les valeurs de constante diélectrique, de gap, et d'écart entre les bandes de conduction.

Tableau I. 2 : Propriétés de différents matériaux isolants

Matériaux	ε_r	Eg (eV)	Ecart BC (eV)
SiO₂	3,9	9	4,3
Si₃N₄	7	5,4	2,5
Al₂O₃	7 à 9	8,8	3,6
HfO₂	25	6	2,1
Ta₂O₅	26	4,4	0,9

Plusieurs types d'isolants sont remarqués, tout d'abord, les isolants avec une haute constante diélectrique (Haute κ) (exemple : l'oxyde de tantale (Ta₂O₅) ou l'oxyde d'hafnium (HfO₂)), ces isolants ont donc une forte capacité de grille, ce qui permet d'avoir un I_{ON} élevé pour de basses tensions d'opération. Il en résulte une bonne mobilité. Cependant, leur gap est faible, par conséquent, l'écart entre les bandes de conduction est également faible : 2,1eV pour HfO₂ et 0,9eV pour Ta₂O₅. Par conséquent, ces matériaux présentent des tensions de claquage faibles. De plus, ils sont généralement poly-cristallins, donc, les joints de grain et la rugosité sont élevés, ce qui augmente I_{off} et SS.

Le deuxième type d'isolant est composé de matériaux avec une constante diélectrique plus basse (par exemple : SiO₂ ou le nitrure de silicium Si₃N₄ ou encore l'oxyde d'aluminium aussi appelé alumine Al₂O₃). Ils ont donc de moins bonnes performances que les précédents, mais présentent des courants de fuite et des tensions de claquage plus grands grâce à leur gap élevé.

Dans le cas des TFT, ces matériaux sont généralement déposés par CVD, plus particulièrement par « plasma enhanced chemical vapor deposition » (PECVD) pour le SiO_2 et Si_3N_4 et par « atomic layer deposition » (ALD) pour l' Al_2O_3 . En effet, ces procédés permettent d'obtenir de très bonnes propriétés isolantes ainsi que des rugosités faibles. Cependant, ils utilisent généralement de fortes températures (200-300°C), ils sont donc relativement coûteux et peu compatibles avec les supports souples.

Au vu de cette discussion, certaines équipes ont choisi d'utiliser des oxydes à haute constante diélectrique[82][83], mais les matériaux à basse constante diélectrique restent majoritaires[74][84], grâce à leur performance et à la maturité des procédés de dépôt. Il est à noter qu'une approche innovante consiste à alterner les deux types de matériaux pour combiner leurs avantages [35].

Le Tableau I.3 résume les avantages et les inconvénients de chaque type de matériau :

Tableau I. 3 : Comparaison des différents isolants de grille

	Avantage	Inconvénient
Bas κ	I_{off} , V_{claquage} , SS	μ_{FE} , température
Haute κ	μ_{FE}	I_{off} , V_{claquage} , température

Comme pour le semi-conducteur, le procédé de dépôt doit être établi avec soin pour éviter d'obtenir des films ayant de fortes densités de pièges. D'une part, car cela accroît la pente sous le seuil et d'autre part, le courant de fuite augmente à cause de mécanismes de conduction par sauts ou mécanismes de conduction assistée par les défauts.

I.3.4.2 Source et Drain

Pour avoir de bonnes performances, le contact entre l'IGZO et les électrodes Source/Drain doit être ohmique et présenter une faible résistance de contact. Les matériaux avec un travail de sortie bas (en valeur absolue) sont donc favorables. Le titane (Ti) est un matériau très utilisé dans la littérature [78][85], car son faible travail de sortie ($W_f=4,3$ eV) et sa bonne adhérence mécanique donnent d'excellents résultats en terme de résistance de contact[86]. Cependant, il s'oxyde très facilement à l'air. Pour pallier ce problème, une couche d'or (matériau inoxydable) est déposée par-dessus pour protéger les électrodes en Ti de l'oxydation. D'autres métaux ayant des travaux de sortie bas présentent également des contacts ohmiques avec l'IGZO, il est possible de citer : l'aluminium ($W_f=4,28$), le cuivre ($W_f=4,65$) et l'argent ($W_f=4,26$).

Pour obtenir des transistors transparents, des électrodes n'absorbant pas la lumière visible sont nécessaires. Dans ce cas, l'ITO ou l'IZO sont idéals. En effet, le contact avec l'IGZO est ohmique, et les résistances de contact obtenues sont très basses grâce à la compatibilité chimique de ces matériaux[86]. Cependant, leurs procédés de déposition modifient les performances du canal. Ils sont généralement déposés par pulvérisation cathodique et le plasma ($\text{Ar}+\text{O}_2$) altère les performances du canal. De plus, la résistivité de ses oxydes est supérieure de deux ordres de grandeur à celle des métaux usuels, ce qui peut induire une résistance parasite.

Dans le cas des dispositifs en silicium, une couche de Si fortement dopée est utilisée pour améliorer l'injection des porteurs de charge. Il est possible de s'inspirer de cette technique dans le

cas des oxydes. Pour augmenter localement la concentration en porteur de charge les traitements plasma hydrogène [87] ou argon [88] sont très efficaces. Cependant, le procédé doit être minutieusement contrôlé car il risque de réduire les propriétés semi-conductrices du canal.

Il est à noter que les deux métaux ayant un travail de sortie élevé, soit l'or et le platine, respectivement 5,2 eV et 5,4 eV, forment un contact Schottky avec l'IGZO.

1.3.4.3 Couche de passivation :

La présence d'une couche de passivation est indispensable lors de l'utilisation de structures grille basse, pour éviter l'adsorption de molécules en surface de l'IGZO.

Les couches de passivation devant être isolantes pour ne pas affecter les propriétés du semi-conducteur, il n'est pas surprenant de retrouver le SiO_2 , l' Al_2O_3 et le Si_3N_4 parmi les matériaux les plus utilisés comme couche de passivation. Cependant, le procédé de déposition peut s'avérer critique :

- Les dépôts par PVD, généralement par pulvérisation cathodique doivent être effectués à basse pression et à forte P_{RF} pour présenter des vitesses de déposition acceptables. Dans ce cas, le dépôt de la couche de passivation va générer une forte densité de défauts à l'interface qui rendra le semi-conducteur impossible à « dépléter »[89].
- Les dépôts par CVD (ALD ou PECVD) n'endommageront pas l'IGZO de manière mécanique, cependant, les précurseurs les plus utilisés (triméthyl aluminium et eau pour l'ALD et silane pour la PECVD) sont notamment composés d'atomes d'hydrogène. Après la réaction chimique, ces derniers vont être libérés et réagir avec la couche d'IGZO. Comme expliqué dans le paragraphe 1.2.2.2, l'hydrogène peut créer des défauts donneurs et ainsi augmenter la concentration en porteur de charge du canal[33], ce qui aura des effets néfastes sur les performances du TFT.

Toutefois, un procédé bien maîtrisé permet de réduire les effets d'adsorption en surface du matériau[90].

Pour éviter les problèmes dus aux procédés de déposition des matériaux précédemment cités, une alternative consiste à utiliser une résine photo-durcissable. Elles sont déposées par « spin-coating » qui est un procédé bien moins contraignant pour les films que les procédés de PVD et CVD, étant donné que ce n'est pas un procédé sous vide et qu'il ne génère pas de bombardement du substrat. Bien que certaines résines puissent avoir des effets opposés à ceux espérés[90], d'autres telles que la résine SU8 présentent d'excellentes propriétés de passivation[89]. Cependant, il est nécessaire de réaliser un recuit à 200°C pour permettre l'évaporation des solvants et la réticulation de la résine.

1.3.4.4 Autres matériaux semi-conducteurs

Même si l'IGZO semble éligible pour des applications industrielles telles que les matrices actives, un argument en sa défaveur est le prix de l'indium et du gallium. Pour l'indium le problème est déjà bien connu car l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est largement utilisé en tant qu'électrode transparente et conductrice dans les applications d'optoélectronique telles que les cellules photovoltaïques et les écrans plats. De nombreuses études cherchent un remplaçant à cet oxyde. Il est possible de citer l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), ou encore les

polymères conducteurs (PEDOT:PSS), les nano-fils d'argent, mais aussi le graphène et les nanotubes de carbone. Le gallium, quant à lui est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs et de la télécommunication en tant qu'arséniure de gallium (AsGa) ainsi que dans la fabrication des LED grâce au nitrure de gallium (GaN). Même si les ressources mondiales ne sont pas critiques, le développement d'applications notamment dans le photovoltaïque (CIGS et AsGa), et le contrôle de la production par la Chine, font craindre une augmentation du prix.

Dans cette optique d'autres AOS sont étudiés. En considérant à la fois les performances et le prix, un des matériaux les plus intéressants est l'oxyde de zinc et d'étain (ZTO)[91]. En effet, avec un recuit à 300°C, il démontre des mobilités de $14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^9 et un V_{ON} de 0V. Ces résultats sont parfaitement viables pour envisager des applications industrielles à moyen terme. De plus, sur support souple et avec des températures de recuit de 150°C, les performances obtenues par le ZTO sont : une mobilité de $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et un ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^6 . Le GZTO est lui aussi un composé sans indium. Avec un recuit de 300°C, il atteint des performances supérieures au ZTO : une mobilité de $24,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, un ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de $8,2 \cdot 10^7$ et une pente sous le seuil de $0,38 \text{ V} \cdot \text{Dec}^{-1}$ [35].

Le ZnO:N n'est pas un oxyde mais un oxynitrure, par conséquent, son gap est plus faible 1,3 eV. Cependant, il présente également un caractère amorphe, car lors du dépôt de ces films, une compétition entre la phase cristalline du ZnO et celle de Zn_3N_2 conduit à l'obtention d'une structure désordonnée. De plus, il présente une excellente stabilité sous illumination ce qui n'est pas le cas des AOS (paragraphe I.3.5.1) et des mobilités de $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [92], cependant, la pente sous le seuil ($>1 \text{ V} \cdot \text{Dec}^{-1}$) et les tensions de seuil de ces dispositifs ne semblent pas aussi attractives que celles de l'IGZO.

I.3.5 Fiabilité des TFT

La stabilité est un paramètre très important en vue de la commercialisation de TFT composés d'IGZO. Dans le cas des AMOLED, un décalage de la tension de seuil (V_{Th}) de 0,1V, du TFT contrôlant le pixel, entraîne une diminution de la luminescence de 16%. Ce problème était aussi récurrent dans le cas des TFT en a-Si:H, et des solutions électroniques ont été apportées.

I.3.5.1 Stress électrique des TFT

Les performances ne sont pas la seule figure de mérite pour évaluer les TFT, leur stabilité est un point tout aussi important en vue d'une commercialisation de ces dispositifs. Réaliser des études de stress est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes induisant ces instabilités[65] afin d'optimiser les procédés de déposition. Dans la littérature de nombreuses études ont été réalisées, cependant, la très grande variabilité de matériaux, structures et procédés voire procédés de caractérisation aboutissent à une grande diversité dans les résultats. Il est donc important de passer en revue les différents tests effectués sur les TFT composés d'IGZO :

Polarisation de grille sur longue durée :

- Avec un potentiel de grille positif et à champ faible ($<1 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$) : ce test montre généralement un décalage de la tension de seuil V_{Th} vers les valeurs positives[93] tout en gardant une valeur de mobilité et de pente sous le seuil identiques. Ce décalage est

réversible à température ambiante. Par conséquent, il est attribué à un piégeage des charges dans le semi-conducteur, dans l'isolant et à l'interface, mais il n'y a pas d'apparition de nouveau défaut.

- Avec un potentiel de grille positif et à fort champ ($>1\text{MV.cm}^{-1}$) : les résultats obtenus ne sont pas aussi cohérents qu'à champ faible. Certains groupes montrent des résultats identiques à la polarisation à champ faible [94][95], alors que d'autres montrent une dégradation de la mobilité et de la pente sous le seuil SS [96].
- Avec un potentiel de grille négatif : Les TFT fonctionnent généralement en accumulation, ce qui nécessite un potentiel positif pour les activer. Cependant, dans des applications matrices actives, les TFT sont soumis à un potentiel négatif sur des durées beaucoup plus longues. Il est donc indispensable d'étudier également la polarisation négative. Les différentes études montrent deux tendances : soit le stress n'a qu'un impact négligeable sur les performances[94], soit il entraîne un décalage de la tension de seuil V_{Th} vers des potentiels négatifs avec un petit impact sur la pente sous le seuil SS et la mobilité[97]. Généralement ces effets sont exacerbés par deux phénomènes : l'illumination et l'humidité.

Les différences de matériaux montrent des différences de stabilité. Fortunato et *al* ont donc étudié l'influence de la composition de l'IGZO sur la stabilité des dispositifs. Il en ressort que les ratios 2:1:1 et 4:2:1 sont ceux présentant le moins de variations sous stress électrique. Les ratios 1:1:1 et 2:2:1 sont au contraire ceux qui présentent les plus fortes variations [98].

Stress sous illumination :

- Polarisation de grille négative sous illumination : Dans le cas des matrices actives LCD, les TFT sont soumis à un rétroéclairage, il est donc important d'étudier précisément l'impact de l'illumination sur ces dispositifs.
- Le a-Si:H absorbant la lumière visible est très sensible aux problèmes d'illumination. Généralement la grille basse métallique, donc réfléchissante permet de protéger le semi-conducteur de la lumière. L'IGZO est transparent dans le visible malgré cela l'impact de la lumière n'est pas négligeable. D'une part, car il absorbe l'UV et d'autre part, car les défauts dans le gap peuvent eux aussi être impactés par la lumière. L'effet de la lumière a donc été étudié en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident[63]. Les résultats démontrent que la lumière augmente I_{off} et provoque un décalage négatif de V_{Th} pour des longueurs d'ondes inférieures à 550nm soit quand les photons ont une énergie supérieure à 2,3 eV. Il est à noter que, sur le diagramme de bande schématique présenté au paragraphe I.2.2.3, une densité importante de pièges est située 2,3 eV en dessous de la bande de conduction. Cependant, le phénomène s'amplifie lorsque l'énergie des photons incidents dépasse 3,1 eV, cette valeur correspond au gap de l'IGZO. La lumière provoque donc l'excitation des électrons piégés dans la bande de valence et au-dessus de cette dernière.
- Lorsqu'en plus de l'illumination, un stress négatif est appliqué, les effets néfastes du stress sont amplifiés[99]. Ce phénomène est expliqué par les charges photo-générées qui sont piégées proche ou à l'interface isolant/semi-conducteur. Contrairement à la polarisation négative, la polarisation positive ne montre pas de différences avec et sans polarisation[99].

Les instabilités dans les AOS sont un problème qui peut s'avérer critique. Cependant, les différentes études réalisées ont permis de comprendre les mécanismes qui engendrent une diminution des performances des TFT et de trouver un moyen pour limiter leur impact. Le procédé de fabrication est d'une grande importance pour la stabilité des TFT. Le choix et le dépôt de la couche de passivation permettent de réduire l'impact de l'humidité. Il a été démontré que le recuit [100] permet de diminuer les défauts dans ces couches et par conséquent, d'améliorer la stabilité de ces dispositifs. Le dernier point important est l'impact de la lumière sur les dispositifs, selon l'application il peut être nécessaire d'ajouter des barrières anti-UV voire d'encapsuler complètement le TFT pour le protéger contre les rayons lumineux.

1.3.5.2 Stress mécaniques des TFT sur substrat souple

L'IGZO pouvant être déposé à basse température, il est compatible avec l'utilisation des supports souples. Cependant, pour être éligible à des applications d'électroniques flexibles, les dispositifs doivent avoir des performances stables lors de stress mécaniques. Tröster et *al* ont étudié l'effet des contraintes mécaniques sur les TFT composés d'IGZO.

Pour avoir une caractérisation complète plusieurs paramètres doivent être étudiés, tout d'abord, les performances des TFT sous tension et compression, ensuite, le rayon de courbure maximum, et enfin, l'effet d'un grand nombre de cycles de flexion sur le transistor.

Les TFT composés d'IGZO montrent une augmentation de la mobilité de 3% pour une contrainte de 0,3% lors des mesures réalisées en tension, et une diminution de 1,7% pour une contrainte de 0,27% lors de mesure réalisée en compression[101]. Cependant, ces valeurs augmentent drastiquement lorsque les mêmes tests sont réalisés sous illumination, l'augmentation atteint les 10% sous tension[84].

Dans l'étude de Tröster, le rayon de courbure mesurable maximum avant la rupture des dispositifs est 4mm [102]. Ils démontrent que la fissure détruisant l'AOS est initiée par le métal de grille, et par conséquent, que les métaux les plus ductiles sont plus adaptés à la réalisation de TFT sur support souple[103].

Pour finir, les études de « cyclage » montrent une diminution de la mobilité de 4,5% après 1500 cycles. Cette valeur atteint un palier et ne varie plus jusqu'à 2500 cycles. Cette diminution serait entraînée par l'apparition de centres de diffusion dans le film réduisant la mobilité des porteurs de charge[101].

Chapitre II : Etude ellipsométrique des films d'IGZO déposés par pulvérisation cathodique

Introduction et objectifs

La première étape vers la réalisation de transistors en couches minces est la compréhension des phénomènes liés au dépôt d'IGZO. Cette étape est généralement réalisée par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence. C'est un procédé sous vide fonctionnant à l'aide d'un plasma froid, par conséquent, il présente une certaine complexité. De plus, chaque bâti de pulvérisation est différent (volume de l'enceinte, taille de la cible, distance cible substrat...), il est donc indispensable de développer un procédé distinct pour chaque équipement.

Pour comprendre l'influence de chaque paramètre de dépôt sur les films obtenus, il est indispensable de les caractériser. L'objectif de cette caractérisation étant de connaître uniquement l'influence de la pulvérisation cathodique, aucun autre procédé pouvant avoir une influence sur le film ne doit être utilisé. La photolithographie ou encore l'évaporation n'ont donc pas été utilisées dans ce chapitre. Parmi les moyens disponibles au CMP, l'ellipsométrie spectroscopique semble l'un des plus indiqués. En effet, c'est une technique très utilisée dans le contrôle de procédés, tout particulièrement dans l'industrie des écrans plats et notamment pour la production de TFT en silicium amorphe. Celle-ci est très précise et non destructive, elle permet d'analyser les propriétés optiques aussi bien de films minces que de structures multicouches plus complexes. De plus, elle peut être facilement utilisée *in-situ* pour analyser la stabilité du procédé et la qualité des films, soit pour des applications industrielles, soit pour réaliser des analyses avancées en recherche. Il est à noter que le temps de mesure est très court, ce qui permet de contrôler rapidement l'uniformité de dépôt sur de grandes surfaces. Pour l'IGZO, cette technique est peu documentée [104][105], alors qu'elle pourrait être un outil indispensable aux usines des productions qui sont actuellement développées.

Cependant, la caractérisation optique seule ne suffit pas à comprendre toute la complexité présente dans les films d'IGZO. C'est pourquoi d'autres caractérisations complémentaires seront présentées dans ce chapitre. Encore une fois, elles ne doivent pas demander de traitement complémentaire sur l'IGZO afin de pouvoir analyser le film brut. Les propriétés électriques seront analysées grâce à des mesures de résistance quatre points, les propriétés de surface grâce à des mesures de microscope à force atomique (AFM) et de microscopie électronique à balayage (MEB), la composition chimique sera analysée par une analyse dispersive en énergie (EDX).

Ce chapitre aura pour but de répondre essentiellement à deux questions. Comment réaliser une mesure d'ellipsométrie spectroscopique sur des films d'IGZO ? Quelles influences a le procédé de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence sur les films d'IGZO ?

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique peu utilisée au sein du département PS2. Par conséquent, afin de répondre à ces questions il est nécessaire de faire quelques rappels théoriques sur cet outil et en particulier sur la caractérisation de l'IGZO. Ces points seront traités dans le paragraphe II.1. Dans un second temps le paragraphe II.2 étudiera les différents paramètres expérimentaux afin de réaliser une mesure et comparera différents modèles de dispersion et structure optique. Pour finir, le paragraphe II.3 présentera et discutera les résultats obtenus en faisant varier différents paramètres du procédé.

II.1 Théorie de l'ellipsométrie spectroscopique pour la réalisation de mesure sur des films d'IGZO

II. 1. 1. L'ellipsométrie Spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique[106] mesure le changement de polarisation de la lumière incidente, après réflexion sur la surface d'un échantillon. Pour cela le faisceau lumineux doit avoir une incidence non perpendiculaire à cette surface.

La détermination de l'indice complexe du matériau $\tilde{N} = n + jk$ (avec n indice de réfraction et k coefficient d'extinction) et de l'épaisseur de chaque couche s'effectue en deux temps :

- dans un premier temps, la mesure des angles ellipsométriques Ψ et Δ : il s'agit d'une mesure absolue qui ne nécessite pas l'utilisation de référence.
- dans un second temps, l'identification des grandeurs physiques : elle s'effectue grâce à l'utilisation de modèle pour décrire l'échantillon. Les modèles ont pour but de décrire aussi bien la structure utilisée que la modélisation des constantes diélectriques de chaque couche. Il s'agit donc d'une méthode indirecte.

L'ellipsométrie mesurant la variation de polarisation, il est indispensable de comprendre comment caractériser la polarisation d'une onde électromagnétique. Le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{B} étant reliés par une des équations de Maxwell, l'étude est limitée au champ électrique \vec{E} . Ce champ \vec{E} est placé dans un repère (x,y,z) ou l'axe de propagation de l'onde sera l'axe Oz. Il est donc possible d'écrire l'équation générale de l'onde grâce à l'équation (II.1) :

$$\vec{E} = e^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \varphi)} \vec{E}_0 \quad (\text{II.1})$$

Où ω est la pulsation de l'onde, \vec{k} est le vecteur d'onde, \vec{r} est le vecteur position.

Pour étudier la polarisation, il faut étudier l'évolution du champ \vec{E} dans un plan normal à la direction de propagation, soit le plan Oxy. En fixant le vecteur position et en choisissant judicieusement le temps, il est possible de décrire le champ électrique suivant l'équation (II.2) :

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x^0 e^{j(\omega t + \varphi_x)} \\ E_y^0 e^{j(\omega t + \varphi_y)} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.2})$$

La polarisation de l'onde est déterminée par l'évolution du champ \vec{E} dans le plan Oxy. Lorsque l'onde est non polarisée le champ \vec{E} évolue de manière aléatoire. C'est la phase φ de l'onde qui évolue aléatoirement en fonction du temps. Lorsque la lumière est polarisée cette phase devient constante. Dans ces conditions, trois cas peuvent se présenter (Figure II.1) :

- Pour tout n entier naturel, si $\varphi_y - \varphi_x = n\pi$, les composantes suivant x et suivant y sont en phase, la polarisation est dite « rectiligne » (Figure II.1.a).
- Pour tout n entier naturel non nul, si $\varphi_y - \varphi_x = n\frac{\pi}{2}$, les composantes suivant x et suivant y sont en décalage de phase, la polarisation est dite « circulaire » (Figure II.1.b).

- Et dans tous les autres cas la polarisation est dite elliptique (Figure II.1.c).

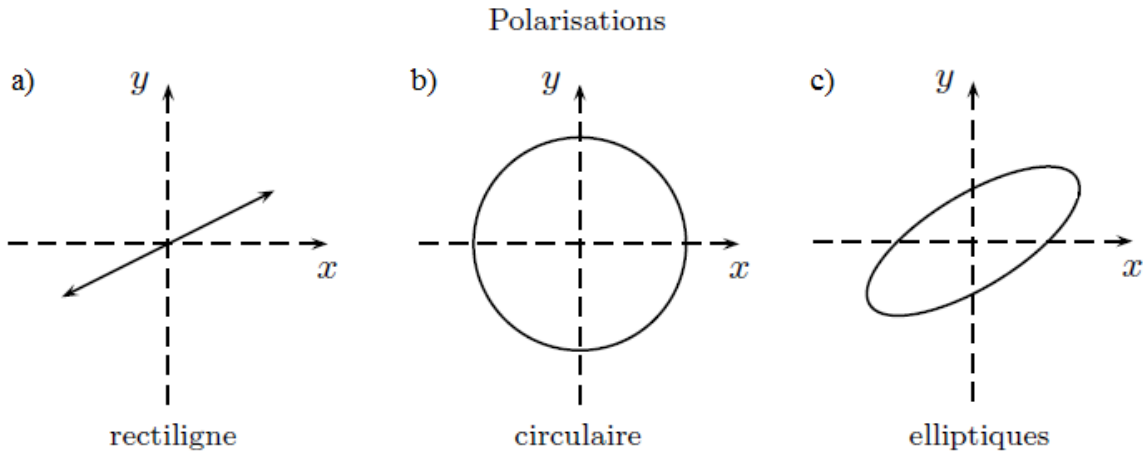


Figure II. 1 : Différents états de polarisation de la lumière

La polarisation d'une onde sera donc définie par les amplitudes E_x^0 et E_y^0 et les phases φ_x et φ_y .

Un repère adapté à ce système doit être choisi (Figure II.2). Dans le cas de l'ellipsométrie spectroscopique, pour décomposer le champ électrique de l'onde incidente (noté par l'indice i) et de l'onde réfléchie (noté par l'indice r), deux axes orthogonaux à l'axe de propagation sont choisis :

- le premier est parallèle au plan d'incidence, il est noté par l'indice p.
- le second est perpendiculaire à ce même plan, il est noté par l'indice s (pour le mot allemand « senkrecht »).

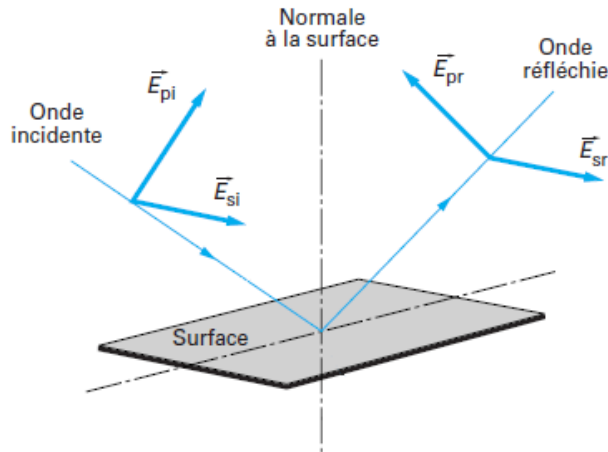


Figure II. 2 : Ondes incidente et réfléchie avec leur repère respectif. Inspiré par [106]

Le rapport entre chaque composante de l'onde incidente et de l'onde réfléchie permet donc de caractériser la variation de la polarisation. En effet, il caractérise l'évolution d'amplitude et de phase de chaque composante. En coordonnées complexes, ces rapports sont définis par les équations (II.3) et (II.4) :

$$\tilde{r}_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad (\text{II.3})$$

$$\tilde{r}_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (\text{II.4})$$

Par conséquent, les modules $|r_p|$ et $|r_s|$ représentent la variation d'amplitude, δ_p et δ_s le déphasage induit par la réflexion.

Cependant, les grandeurs mesurées par ellipsométrie spectroscopique sont les angles ellipsométriques qui sont obtenus par le rapport de ces deux coefficients, décrit par l'équation (II.5) :

$$\rho = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (\text{II.5})$$

Où, $\Delta = \delta_p - \delta_s$ et $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$. La Figure II.3 illustre la relation géométrique liant l'angle Ψ et les modules $|r_p|$ et $|r_s|$.

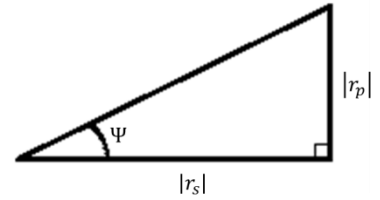


Figure II. 3 : Relation géométrique entre $\tan \Psi$, $|r_p|$ et $|r_s|$

Dans le but de mesurer ces angles ellipsométriques plusieurs méthodes peuvent être utilisées, il est possible de citer la méthode du zéro, la méthode à modulation de phase et la méthode par élément tournant. Les mesures ellipsométriques présentées dans ce manuscrit ont été réalisées grâce à l'équipement GES 5E de la société Semilab. Cet équipement utilise la méthode par éléments tournants. L'ellipsomètre est composé de deux ou trois éléments polarisants (analyseur, polariseur et dans certain cas compensateur) dont l'un d'entre eux tourne pendant la mesure. Dans le cas présent, la partie rotative est le compensateur (Figure II.4), alors que sur d'autres appareils il peut s'agir du polariseur ou de l'analyseur. L'avantage du montage à compensateur tournant est qu'il n'engendre aucune contrainte sur la polarisation, ni de la source et ni du détecteur. Cette dernière méthode va donc être expliquée plus précisément.

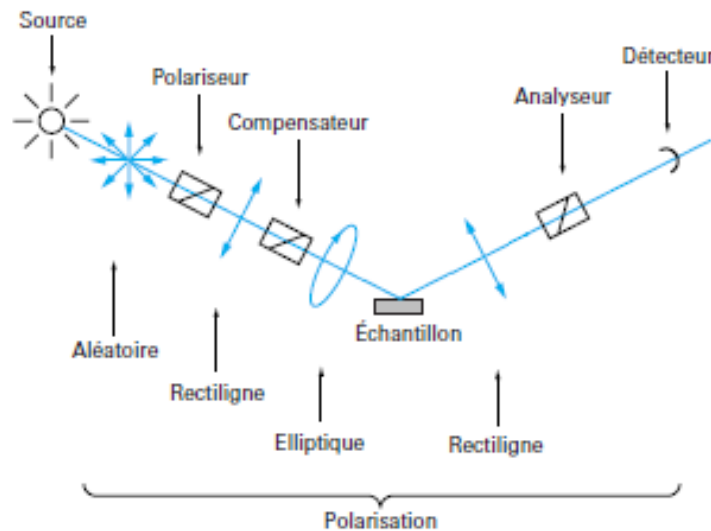


Figure II. 4 : Schéma de l'ellipsomètre spectroscopique à compensateur tournant. Inspirée par [106]

Pour rappel, l'intensité lumineuse est proportionnelle au carré du module du champ électrique $I = |\vec{E}|^2$. En posant r_p et r_s comme variables, il est possible de faire une étude du chemin optique emprunté par l'onde électromagnétique et ainsi d'obtenir une équation de I où les seules inconnues seront r_p et r_s . En utilisant l'équation (II.5) il est possible d'écrire l'intensité lumineuse par les équations (II.6) et (II.7) [107]:

$$I = I_0 (\alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2\omega t + \alpha_{2s} \sin 2\omega t + \alpha_{4c} \cos 4\omega t + \alpha_{4s} \sin 4\omega t + 1) \quad (\text{II.6})$$

Où I_0 est l'intensité moyenne incidente de l'onde et ωt est l'angle azimutal du compensateur à l'instant t .

L'équation (II.7) présente les valeurs des coefficients de l'équation (II.6). Expérimentalement la valeur de l'angle azimutal de l'analyseur est $A=45^\circ$. Cette valeur a été prise en compte pour simplifier l'équation (II.7).

$$\begin{cases} \alpha_0 = \frac{1 + \cos \delta_c}{2} (-\cos 2P \cos 2\Psi + \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta) + 1 \\ \alpha_{2c} = -\sin 2P \sin \delta_c \sin \Delta \\ \alpha_{2s} = \cos 2P \sin \delta_c \sin \Delta \\ \alpha_{4c} = \frac{1 - \cos \delta_c}{2} (-\cos 2P \cos 2\Psi - \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta) \\ \alpha_{4s} = \frac{1 - \cos \delta_c}{2} (-\sin 2P \cos 2\Psi + \cos 2P \sin 2\Psi \cos \Delta) \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Où P est l'angle azimutal du polariseur et δ_c le retard de phase induit par le compensateur.

Contrairement au montage à analyseur ou à polariseur tournant, le montage à compensateur tournant ne nécessite aucune polarisation particulière, ni au niveau de la source ni au niveau du détecteur. Cependant, il est indispensable de réaliser un étalonnage spectral du compensateur, notamment pour déterminer la valeur de δ_c .

Un traitement du signal, de type transformée de Fourier ou méthode Hadamard, est effectué à partir du signal $I(t)$ mesuré pour déterminer les valeurs des coefficients α . Ainsi, à partir des équations (II.7), il devient facile d'obtenir les valeurs des angles ellipsométriques grâce aux équations (II.8) et (II.9):

$$\tan 2\Psi = \frac{\left[\frac{(\alpha_{2s}^2 + \alpha_{2c}^2)(1 - \cos \delta_c)^2}{\sin^2 \delta_c} + 4(\alpha_{4s} \cos 2P - \alpha_{4c} \sin 2P)^2 \right]^{1/2}}{2(\alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P)} \quad (\text{II.8})$$

$$\tan \Delta = \left(\frac{1 - \cos \delta_c}{2 \sin \delta_c} \right) \frac{\alpha_{2c} \sin 2P - \alpha_{2s} \cos 2P}{\alpha_{4c} \sin 2P - \alpha_{4s} \cos 2P} \quad (\text{II.9})$$

Comme expliqué dans l'introduction, une fois la mesure de Ψ et Δ effectuée, la seconde étape est l'analyse de ces données afin d'obtenir les grandeurs physiques souhaitées. Cette étape dépend du type d'échantillon mesuré.

S'il s'agit d'un substrat massif, l'indice complexe peut être déterminé directement sans aucune approximation. Cependant, si le système est composé d'une ou plusieurs couches, le nombre d'inconnues augmente (indice complexe du substrat et des couches ainsi que l'épaisseur

de ces dernières) et il devient nécessaire d'utiliser des modèles. Pour approfondir ce point, l'exemple choisi est celui d'une couche d'indice \tilde{N} et d'épaisseur indéterminée, sur un substrat connu. Il est d'abord nécessaire de choisir une structure optique modèle. Dans certain cas, elle peut être simple : substrat et couche (Figure II. 5.a). Mais dans d'autre cas il peut s'avérer nécessaire d'ajouter des couches d'interfaces ou de rugosité (Figure II. 5.b), le problème doit alors être traité comme une mesure multicouche.

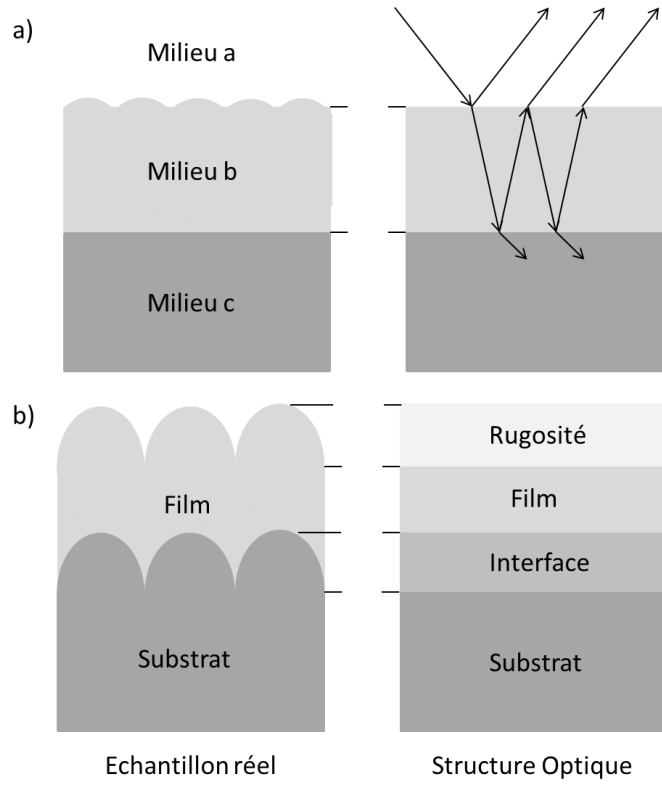


Figure II. 5 : Illustration du choix d'une structure optique modèle adaptée

Pour une simple couche, le système présentera de multiples réflexions entre l'interface a/b et l'interface b/c (Figure II. 5.a). A partir des coefficients de Fresnel la réflexion totale décrite par r_p et r_s peut être calculée à partir des équations (II.10) et (II.11) et (II.12) :

$$r_p = \frac{r_p^{ab} + r_p^{bc} e^{-j2\beta_1}}{1 + r_p^{ab} r_p^{bc} e^{-j2\beta_1}} \quad (\text{II.10})$$

$$r_s = \frac{r_s^{ab} + r_s^{bc} e^{-j2\beta_1}}{1 + r_s^{ab} r_s^{bc} e^{-j2\beta_1}} \quad (\text{II.11})$$

$$\beta_1 = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) (n_b - jk_b) \cos \Phi_b \quad (\text{II.12})$$

Avec r^{ab} et r^{bc} les coefficients de réflexion pour une réflexion simple respectivement entre les milieux a et b, puis b et c, avec d l'épaisseur de la couche et Φ_b l'angle de réfraction. Ces coefficients permettent donc de modéliser l'équation (II.5) dont le résultat a été mesuré expérimentalement.

Les valeurs de n et k peuvent être soit extraites d'une bibliothèque de mesure de référence si le matériau est connu, soit elles aussi modélisées. Les différents modèles utilisés dans ce manuscrit

seront présentés dans le paragraphe II.1.2. Une fois les modèles choisis, une régression linéaire est effectuée afin de minimiser l'écart entre le modèle et l'expérience.

Pour réaliser cette régression, l'erreur quadratique moyenne (« root mean square error » : RMSE), donnée dans l'équation (II.13), est minimisée. Ceci permet également d'évaluer la qualité du fit et ainsi comparer les modèles.

$$RMSE = 1000 * \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right]} \quad (II.13)$$

N est le nombre de points mesurés, M est le nombre de paramètres de fit, Ψ_i^{mod} , Ψ_i^{exp} , Δ_i^{mod} , Δ_i^{exp} sont les angles ellipsométriques calculés et mesurés.

II.1. 2. Modèles pour la simulation de la constante diélectrique

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction complexe du matériau. Pour l'obtenir il est courant de modéliser la permittivité diélectrique ϵ . En effet, si le matériau est linéaire homogène et isotrope, alors ϵ est une constante reliée à l'indice de réfraction complexe par les équations (II.14) :

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{N}^2 \text{ avec } \tilde{\epsilon} = \epsilon^r + j\epsilon^i \quad (II.14)$$

Où ϵ^r et ϵ^i sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique.

La constante diélectrique permet de caractériser l'influence d'un champ électrique sur l'organisation des charges électriques dans un matériau donné par l'équation du champ d'induction électrique $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$.

Généralement ϵ dépend de la longueur d'onde (i.e : de l'énergie $E = hc/\lambda$) de l'onde électromagnétique incidente, on parle alors de fonction diélectrique.

Pour réaliser des mesures sur les films d'IGZO, il est important d'identifier les modèles pouvant être utilisés.

II. 1.2.1 Modèle de Tauc-Lorentz

Les rares publications traitant d'ellipsométrie spectroscopique sur film d'IGZO [104][105] utilisent le modèle de Tauc-Lorentz(TL) [108] afin d'ajuster les valeurs théoriques aux valeurs expérimentales. Cette fonction diélectrique modèle est largement utilisée pour décrire les matériaux amorphes et notamment le a-Si:H. Ce modèle définit uniquement la valeur de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. De plus, elle dépend de l'énergie car lorsque $E \leq E_g$ cette valeur est fixée à zéro. Pour $E > E_g$ elle est définie par l'équation (II.14). La partie réelle est obtenue par l'intégration Kramers-Kronig[108]. En effet, cette intégration décrit la relation mathématique entre la partie réelle et la partie imaginaire de certaines fonctions complexes. Comme les fonctions diélectriques respectent les conditions de cette relation mathématique, il est possible d'obtenir la partie réelle de fonctions diélectrique décrite par le modèle de Tauc-Lorentz.

$$\varepsilon_{TL}^i = \begin{cases} \frac{A_{TL} E_{0,TL} C (E - E_g)^2}{(E^2 - E_{0,TL}^2)^2 + C^2 E^2} \frac{1}{E} & E > E_g \\ 0 & E \leq E_g \end{cases} \quad (II.14)$$

Les paramètres A_{TL} , $E_{0,TL}$, C et E_g introduisent respectivement l'amplitude, la position du pic, sa largeur et le gap optique, leur unité est l'énergie en électron-volt (eV).

Cependant, d'autres études optiques ont été réalisées par absorption et transmission[70][109]. Elles montrent que ce modèle n'est pas suffisant pour caractériser complètement les propriétés optiques de l'IGZO. Notamment la partie imaginaire de la fonction qui est nulle pour les énergies inférieures au gap optique ; ce qui implique une absorption nulle pour ces mêmes énergies. Alors que les queues de bandes et les états dans le gap voire la présence d'électrons dans la bande de conduction [52] induisent une valeur non nulle de l'absorption pour les énergies inférieures au gap. Pour améliorer la qualité de la régression, le model TL doit être complété par un oscillateur de Drude et un oscillateur de Lorentz comme décrit dans l'équation (II.15)[110] :

$$\tilde{\varepsilon}_{IGZO} = \tilde{\varepsilon}_{TL} + \tilde{\varepsilon}_{Drude} + \tilde{\varepsilon}_{Lorentz} + \tilde{\varepsilon}_{\infty} \quad (II.15)$$

Où $\tilde{\varepsilon}_{\infty}$ est la valeur de la constante diélectrique à haute fréquence.

II. 1.2.2 Oscillateur de Lorentz

L'oscillateur de Lorentz [111] est un modèle simple, il suppose qu'un électron seul est lié harmoniquement avec un atome fixé de masse m . Dans le cas de l'IGZO cet oscillateur est utilisé pour simuler une queue de bande de type « queue d'Urbach ». Cette fonction diélectrique est décrite par l'équation (II.16) :

$$\tilde{\varepsilon}_L(E) = \frac{A_L}{E_{0,L}^2 - E^2 - i\gamma E} \quad (II.16)$$

A_L , $E_{0,L}$, γ décrivent respectivement l'amplitude(eV²), l'énergie centrale de l'oscillateur de Lorentz(eV) et le taux d'amortissement (eV).

II. 1.2.3 Oscillateur de Drude

L'oscillateur de Drude [111] est un cas particulier du modèle de Lorentz pour lequel $E_{0,L}=0$. Par conséquent, les charges sont considérées comme des porteurs libres ; donc non liées à un noyau. Il est très utilisé dans la modélisation optique des métaux et des semi-conducteurs dégénérés pour l'ellipsométrie spectroscopique ; en particulier pour les matériaux transparents et conducteurs comme l'ITO [112]. Ce modèle décrit les porteurs libres comme un gaz d'électrons agissant dans le spectre proche infrarouge. Par conséquent, il peut prédire la conductivité et la densité en porteurs de charge des matériaux. La fonction diélectrique est donnée par l'équation (II.17) :

$$\tilde{\varepsilon}_D(E) = -\frac{\hbar^2 \omega_p^2}{E^2 + i\hbar E/\tau} \quad (II.17)$$

Où ω_p est la fréquence plasma (s⁻¹) et τ est le temps de relaxation (s).

II. 1.2.4 Approximation de Bruggeman (ou « effective medium approximation » : EMA)

Les trois premiers modèles présentés sont des modèles de dispersion, le modèle EMA est un modèle de mélange. Il permet de décrire une couche comme un mélange de deux matériaux[113]. Ce modèle suppose que les matériaux a et b ont exactement le même rôle dans le mélange. Il est donc bien adapté au mélange de matériaux homogènes et isotropes, notamment les couches d'interface et les couches de rugosité. L'équation (II.17) permet de déterminer la constante diélectrique effective ϵ_e :

$$0 = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon_e}{\epsilon_a + 2\epsilon_e} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon_e}{\epsilon_b + 2\epsilon_e} \quad (\text{II.17})$$

Où f_a et f_b sont respectivement les fractions des milieux a et b alors que ϵ_a et ϵ_b sont respectivement les constantes diélectriques des milieux a et b.

Il est à noter que si les valeurs de ϵ_a et ϵ_b ne sont pas connues, il est possible d'utiliser un modèle de dispersion pour réaliser la régression linéaire.

II. 1.3. Absorption et gap optique

L'absorption permet d'obtenir des informations importantes sur un matériau car elle permet de caractériser les transitions électroniques survenant dans la couche, et notamment les transitions bande à bande d'un matériau. Elle peut être calculée à partir du coefficient d'extinction k déterminé par ellipsométrie spectroscopique grâce à l'équation (II.18) :

$$\alpha = k * \frac{4\pi}{\lambda} \quad (\text{II.18})$$

Ces transitions bande à bande sont caractérisées, entre autres, par la valeur du gap optique E_g^{opt} . Cette grandeur est donnée par la formule théorique $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^i$, où B est une constante et i dépend des caractéristiques du matériau. Si dans ce matériau, le gap est direct alors la valeur de i est 1/2 alors que si le gap est indirect la valeur de i est 2. Il est à noter que pour que ces valeurs soient valables, les transitions doivent être permises car dans le cas de transitions interdites, ces valeurs deviennent 3/2 (gap direct) et 3 (gap indirect)[114]. Cependant, dans les cas des matériaux amorphes tel que l'IGZO, il n'est pas possible de parler de gap direct ou indirect. Dans leur cas le terme de transition « non directe » est utilisé. Par conséquent, il n'y a pas de règle spécifique. Dans la littérature il est possible de trouver les deux cas de figure. Certaines équipes [109][115][116] considèrent l'IGZO comme similaire à l' In_2O_3 qui a un gap direct et respecte l'équation $\alpha h\nu = B\sqrt{h\nu - E_g}$ même lorsque ce matériau est sous sa forme amorphe[117]. D'autres groupes [118] argumentent que des transitions non verticales peuvent survenir dans les matériaux amorphes et utilisent par conséquent la formule $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$ comme recommandé par Tauc [119] et Mott [120]. Cependant, les deux approches montrent des tendances similaires, le seul point indispensable est de garder une méthodologie similaire pendant toute l'étude. Dans ce manuscrit une valeur de $i=1/2$ est choisie pour déterminer le gap optique. Une extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet d'obtenir la valeur du gap optique E_g^{opt} . Un

autre moyen d'obtenir le gap consiste simplement à utiliser la valeur donnée par le modèle de Tauc-Lorentz, le terme de « gap de Tauc » est généralement utilisé pour cette valeur.

II.2 Réalisation d'une mesure ellipsométrique

Comme présenté dans la partie précédente l'ellipsométrie est une méthode indirecte, nécessitant l'utilisation de modèles possédant plus ou moins de variables. Cependant, plus le modèle est complexe, plus le résultat est ambigu. Pour résoudre ce problème il est nécessaire de réaliser des mesures directes afin de valider le résultat. Ce paragraphe a pour but de comparer les différents modèles et de valider les résultats obtenus.

II. 2. 1. Préparations des échantillons et conditions expérimentales

Afin de réaliser des mesures par ellipsométrie spectroscopique, les films d'IGZO sont déposés par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence, à l'aide du bâti Alliance Concept DP650. La composition de la cible est 2:1:1 (In:Ga:Zn). Elle est située à 4cm du porte-substrat et mesure 8 pouces. Les dépôts présentés dans cette partie sont réalisés grâce aux paramètres suivants : la pression totale durant le dépôt est 7.10^{-3} mbar, la puissance radiofréquence P_{RF} est de 100W, le débit d'argon est de 75 sccm, et le taux d'oxygène est de 1,3 %O₂. Les échantillons sont fixes pendant le dépôt. Par la suite, toute variation par rapport à ce procédé sera précisée dans le paragraphe approprié.

Les dépôts sont réalisés sur des substrats en silicium. Ce matériau présente trois avantages :

- il a un indice de réfraction élevé, ce qui permet d'obtenir une réflexion totale pour une plus large gamme d'angle d'incidence et ainsi obtenir de meilleurs ratios signal sur bruit.
- la rugosité des « wafers » est extrêmement faible, par conséquent, la rugosité des échantillons sera faible et induite uniquement par le dépôt. De plus, une rugosité de surface élevée induit une diffusion de la lumière, ce qui dégrade la mesure.
- il s'agit d'un matériau très étudié, par conséquent, les valeurs de n et k sont très facilement accessibles.

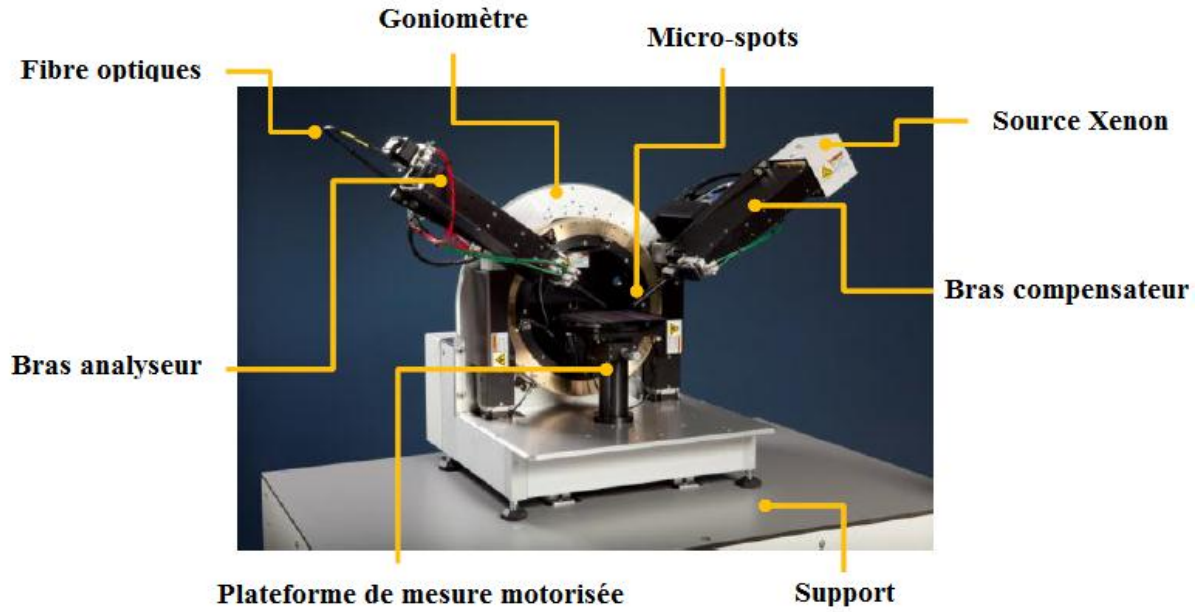


Figure II. 6 : Ellipsomètre Spectroscopique GES 5E de Semilab

Sur silicium, il est possible de déterminer l'épaisseur d'une couche avec une précision inférieure au nanomètre. Ceci n'est possible ni sur verre de par sa transparence et sa rugosité supérieure au silicium, ni sur substrats plastiques qui, outre leur forte rugosité, sont difficiles à modéliser.

Les mesures sont réalisées avec l'ellipsomètre spectroscopique GES 5E de Semilab (Figure II.6), c'est un équipement à compensateur tournant. La source est une lampe au Xenon, et le détecteur un capteur CCD permettant de réaliser la mesure simultanément à toutes les longueurs d'ondes. Les micro-spots permettent d'obtenir une taille de spot inférieure à 400µm.

Pour améliorer la sensibilité de mesure, il est d'usage de placer le goniomètre au voisinage de l'angle de Brewster. Ce dernier est calculé par la formule $\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$. Par conséquent, pour une interface silicium-air, l'angle de Brewster est de 75° pour $\lambda=750$ nm. Cependant, pour affiner la précision du fit, les mesures sont réalisées à trois angles d'incidence différents (75°, 70° et 65°) et la régression est réalisée simultanément sur les trois courbes. Ceci permet de diminuer les erreurs de régression et de s'affranchir des minimums locaux.

II. 2. 2 Discussion sur les modèles utilisés

II. 2.2.1 Choix du Modèle de dispersion pour la couche d'IGZO

Afin de valider la pertinence de la fonction diélectrique choisie, trois modèles de dispersion sont comparés de manière systématique sur une grande quantité d'échantillons. Le modèle 1 décrit par l'équation (II.19) correspond au modèle de Tauc-Lorentz. Le modèle 2 présenté par l'équation (II.20) enrichit le modèle 1 par un oscillateur de Drude. Quant au modèle 3, explicité par l'équation (II.21), un oscillateur de Lorentz complète le modèle précédent.

$$\tilde{\epsilon}_1 = \tilde{\epsilon}_{TL} \quad (\text{II.19})$$

$$\tilde{\epsilon}_2 = \tilde{\epsilon}_{TL} + \tilde{\epsilon}_{Drude} + \tilde{\epsilon}_{\infty} \quad (\text{II.20})$$

$$\tilde{\epsilon}_3 = \tilde{\epsilon}_{TL} + \tilde{\epsilon}_{Drude} + \tilde{\epsilon}_{Lorentz} + \tilde{\epsilon}_{\infty} \quad (\text{II.21})$$

Pour illustrer les résultats, deux échantillons réalisés avec le procédé présenté précédemment, ont été sélectionnés. Ils sont différenciés uniquement par leur temps de dépôt. L'échantillon 1 correspond à un temps de 964 secondes alors que l'échantillon 2 correspond à un temps de 3000 secondes.

Tableau II. 1 : Comparaison des résultats de régression pour trois modèles de dispersion

	Temps de dépôt	Epaisseur MEB (nm)	Modèle	Epaisseur Ellipsométrie (nm)	RMSE
Echantillon 1	964	63±4	Modèle 1	58.7±1	13,99
			Modèle 2	58.7±1	13,20
			Modèle 3	59.3±1	8,02
Echantillon 2	3 000	182±4	Modèle 1	182.6±1	30,03
			Modèle 2	181.8±1	29,16
			Modèle 3	181.7±1	29,18

Le Tableau II.1 présente les valeurs de RMSE qui permettent de comparer les différents modèles. L'étude des résultats ne permet pas de choisir un modèle unique. Ces deux échantillons illustrent comment les résultats peuvent varier d'un échantillon à l'autre. En effet, pour l'échantillon 1, la valeur RMSE est plus élevée pour le modèle 1 (13,99), diminue pour le modèle 2 (13,20) et est minimale pour le modèle 3 (8,02). Cette diminution est illustrée dans la Figure II.7, en effet, il est possible de constater une amélioration de l'ajustement sur la Figure II.7.c. Pour l'échantillon 2, la valeur RMSE est toujours maximale pour le modèle 1 (30,03) mais elles sont quasiment identiques pour le modèle 2 (29,16) et le modèle 3 (29,18), la valeur du modèle 2 est même très légèrement plus basse. Par conséquent, le modèle le plus adapté pour effectuer la régression dépend de l'échantillon. La différence physique expliquant la différence de modèle entre les deux échantillons sera discutée dans le paragraphe II.3.2.

La Figure II.8 présente le résultat obtenu pour l'indice de réfraction et pour le coefficient d'extinction de l'échantillon 1. Sur ce graphique il est possible d'observer l'effet de l'oscillateur de Lorentz sur le coefficient d'extinction entre 2,5 et 3 eV, par la présence d'une queue de bande. L'effet de l'oscillateur de Drude est visible par la courbure de l'indice de réfraction aux très faibles énergies (0,5 à 1eV). Le modèle 3 permet donc d'obtenir une meilleure précision sur les valeurs de n et k obtenues.

La différence est notable pour les valeurs de RMSE, cependant, ce n'est pas le cas pour les valeurs d'épaisseurs mesurées par ellipsométrie. Quel que soit le modèle, l'épaisseur varie de moins d'un nanomètre. De plus, ce tableau donne l'épaisseur obtenue sur des coupes mesurées au microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique de mesure engendre une incertitude élevée (±4 nm) à cause de l'incertitude sur l'inclinaison de l'échantillon. Cependant, il est tout de même possible de valider l'ordre de grandeur de la mesure obtenue par ellipsométrie.

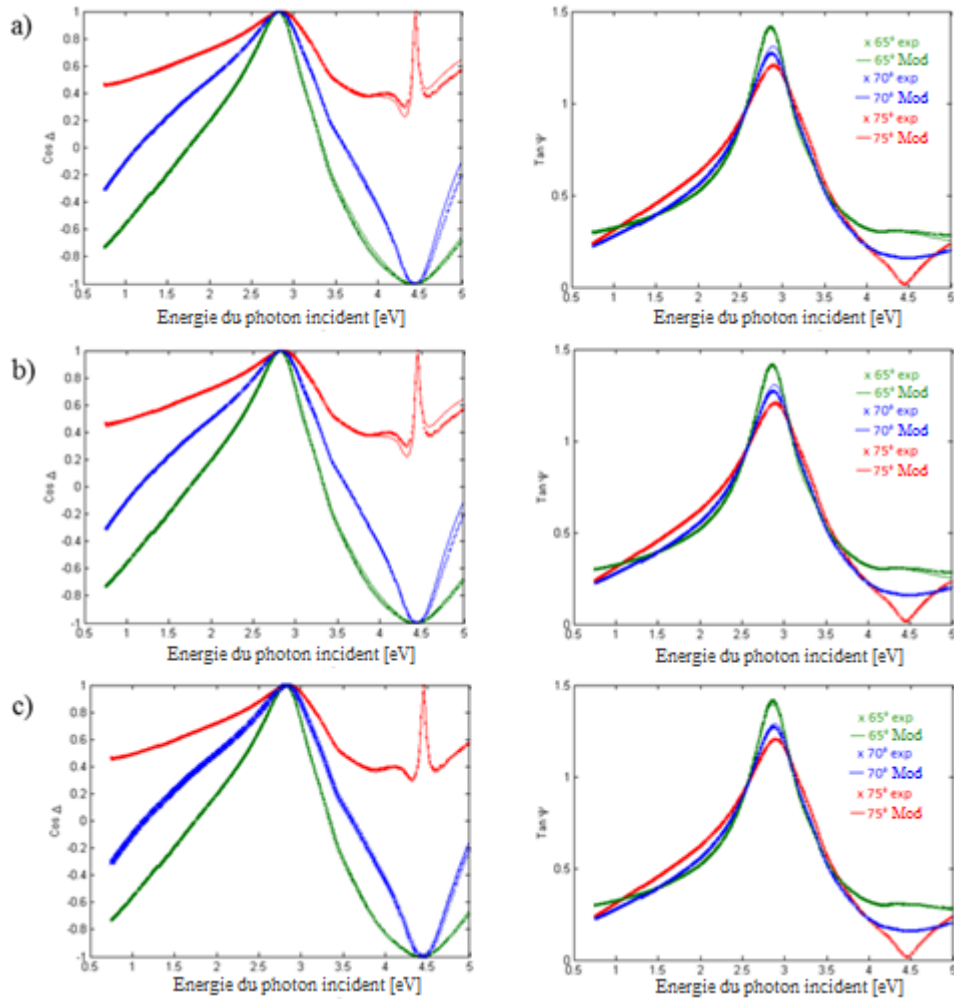


Figure II. 7 : $\cos \Delta$ et $\tan \Psi$ de l'échantillon 1 pour a) le modèle 1 b) le modèle 2 c) le modèle 3

En résumé le modèle 1 permet d'obtenir un résultat acceptable pour réaliser la mesure d'épaisseur. Cependant, pour obtenir une meilleure précision sur les valeurs de l'indice de réfraction et sur le coefficient d'extinction, il est important de compléter le modèle en utilisant les modèles 2 ou 3 en fonction de l'échantillon.

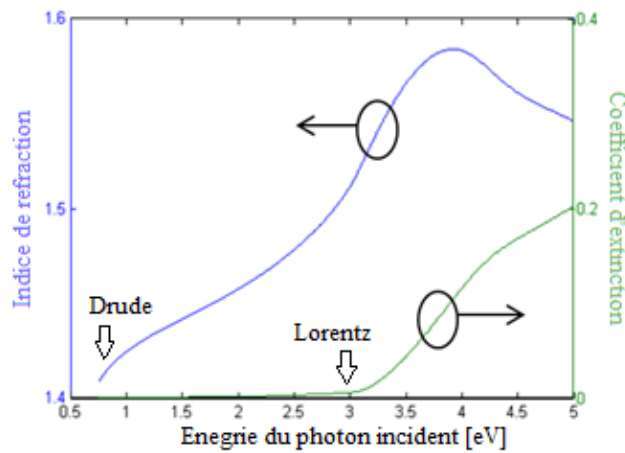


Figure II. 8 : Indice de réfraction (bleu) et coefficient d'extinction (vert) obtenu pour l'échantillon 1 en utilisant le modèle 3

II. 2.2.2 Structure utilisée

Le modèle de dispersion utilisé a un impact sur la précision obtenue. Cependant, comme expliqué dans le paragraphe II.1.1, un autre paramètre peut impacter la précision de la mesure : il s'agit de la structure modèle choisie. Pour investiguer ce paramètre les trois structures présentées dans la Figure II.9 ont été étudiées.

- La structure 1 est un modèle simple couche. Elle a été utilisée dans le paragraphe II.2.2.1 pour comparer les modèles.
- La structure 2 ajoute une couche de rugosité à la structure précédente. Pour modéliser cette couche supplémentaire, un modèle de mélange de type Bruggeman a été utilisé. La phase considérée pour le milieu « a » est le vide. Pour le milieu « b », il s'agit de la couche d'IGZO. La concentration de chaque phase a été fixée à 50% et l'épaisseur à 1nm pour obtenir une couche ayant une cohérence expérimentale.
- La structure 3 suppose deux pseudo-couches pour modéliser le dépôt d'IGZO. La pseudo-couche la plus basse, appelée « PC 1 » est modélisée par le modèle de dispersion donnant le meilleur résultat (modèle 2 ou 3) et la pseudo-couche de surface dite « PC 2 » est modélisée par un modèle de dispersion de Tauc-Lorentz (modèle 1) afin de limiter le nombre de paramètres variant lors de la régression linéaire.

Dans tous les cas le substrat reste modélisé par la valeur du silicium obtenue grâce à la librairie du logiciel.

Le Tableau II.2 présente les résultats de régression effectuée pour les trois différentes structures. Lors de cette analyse les tendances sont similaires pour chaque échantillon. Les valeurs RMSE les plus basses sont obtenues par la structure 3 (échantillon 1 : 6,03 et échantillon 1 : 18,15) puis pour la structure 1 (échantillon 1 : 8,02 et échantillon 1 : 29,16) et enfin pour la structure 2 (échantillon 1 : 9,42 et échantillon 1 : 31,24).

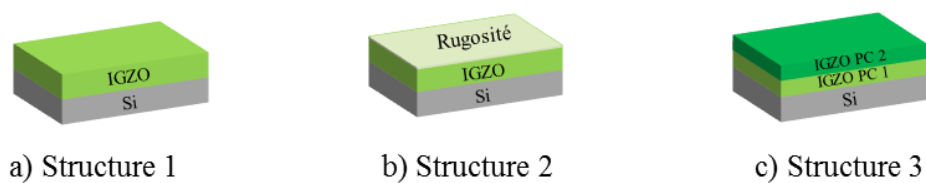


Figure II. 9 : Structures utilisées pour modéliser les données expérimentales a) Structure monocouche b) Structure avec couche de rugosité c) Structure composée de deux pseudo-couches (PC)

Les meilleurs résultats de régression ont donc été obtenus avec la structure 3. Cependant, il ne faut pas en déduire que la couche d'IGZO est constituée de deux couches au sens strict. Dans les faits, cette amélioration met en lumière la présence d'une inhomogénéité des propriétés optiques du film. Si la régression était réalisée avec trois couches au lieu de deux les résultats seraient sans doute encore meilleurs. L'idéal serait de pouvoir modéliser un gradient dans les propriétés optiques. Il est à noter que l'utilisation de deux couches augmente l'incertitude de la mesure d'épaisseur. Malgré tout, les grandeurs mesurées restent cohérentes par rapport à celles mesurées sur les coupes. Les coefficients d'extinction et les indices de réfraction des deux pseudo-couches

sont tracés sur la Figure II.11. Les résultats présentés dans cette figure et les causes pouvant engendrer cette inhomogénéité seront discutées dans le paragraphe II.3.2.

Tableau II. 2 : Comparaison des résultats de régression pour trois structures optiques

Temps de dépôt (s)	Epaisseur MEB (nm)	Rugosité AFM (nm)	Structure	Epaisseur Ellipsométrie (nm)		Rugosité Ellipso (nm)	RMSE
964	63±4	0,55±0,02	1	59,3±1		*	8,02
			2	59,3±1		1	9,42
			3	PC1: 26,9±1	PC2: 32,6±1	*	6,03
3,000	182±4	0,63±0,02	1	181,8±1		*	29,16
			2	180,8±1		1	31,24
			3	PC1 : 116,2±1	PC2 : 70,0±1	*	18,15

La structure 2 présente les valeurs de RMSE les plus élevées. La couche de rugosité ne permet donc pas d'améliorer la régression linéaire. Les valeurs d'épaisseur et de concentration ont été fixées car dans le cas contraire les résultats obtenus sont aberrants. Malgré cela, aucune amélioration n'a été constatée. Pour interpréter ce résultat, des mesures par microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées afin d'obtenir la rugosité de surface des échantillons.

Les valeurs de rugosité ont été mesurées par AFM en mode « tapping » sur un carré de 0,5x0,5 μm^2 . Les images obtenues sont représentées sur la Figure II.12. La topographie est telle qu'attendue pour des dépôts par pulvérisation cathodique. En effet, la formation des films s'effectue par croissance d'îlots, ce qui engendre généralement des structures colonnaires[121].

La rugosité mesurée par AFM est très faible (échantillon 1 : 0,55nm et échantillon 2 : 0,63nm). Cette couche est donc quasiment inexistante ce qui explique pourquoi la structure 2 n'apporte aucune amélioration à la régression. Cependant, si le dépôt était réalisé sur un substrat plus rugueux, cette structure pourrait présenter un intérêt supérieur.

Même si la structure 3 donne des valeurs de RMSE plus basses, la structure 1 sera utilisée pour le reste de l'étude. En effet, le but étant de comparer les films après différents procédés, il n'est pas judicieux de les partager en deux pseudo-couches.

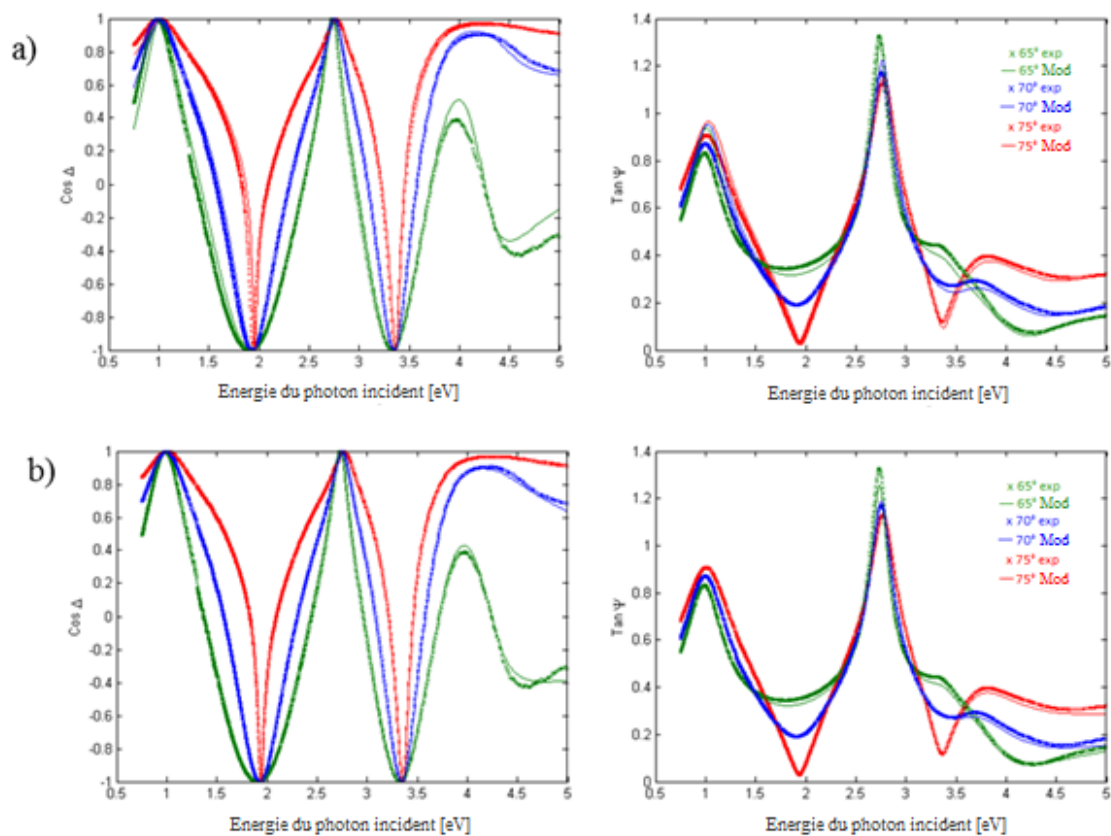


Figure II. 10 : Cos Δ et Tan Ψ de l'échantillon 2 (3,000s) pour a) la Structure 1 b) la Structure 3

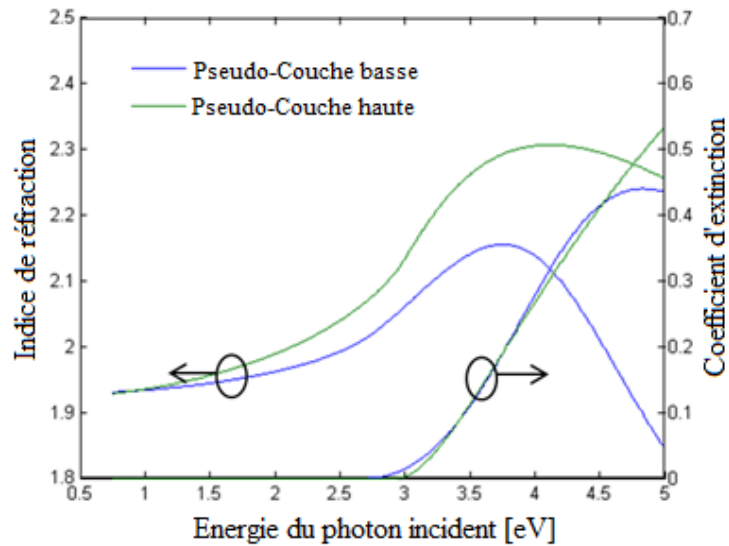


Figure II. 11 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction de l'échantillon 2 pour la Structure 3

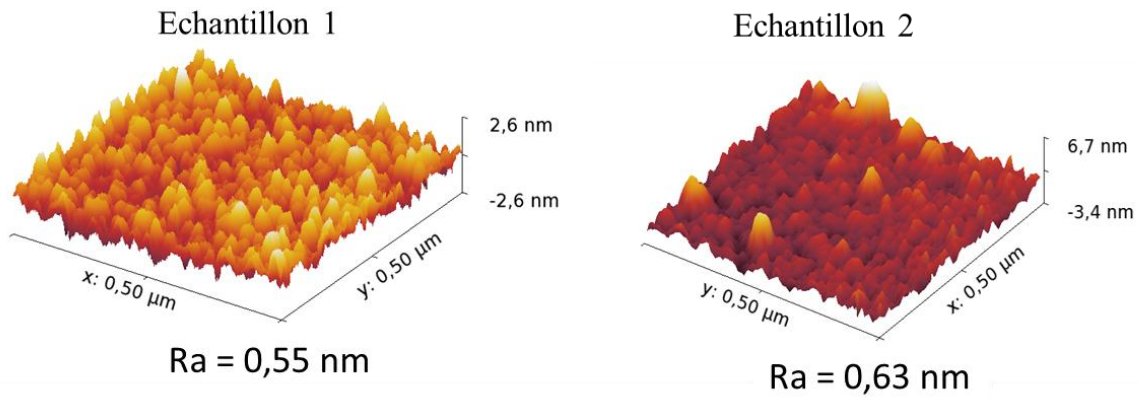


Figure II. 12 : Images AFM des dépôts par pulvérisation cathodique d'IGZO sur Si

II.3 Etude de l'influence du procédé sur le film

Après avoir choisi la structure et le modèle de dispersion les mieux adaptés, il est maintenant possible d'étudier les propriétés optiques du film en fonction du procédé.

II. 3.1. Stabilité des propriétés optiques

Avant de commencer l'étude du procédé, il est nécessaire de vérifier la stabilité des propriétés optiques dans le temps ainsi que la répétabilité des mesures afin de se prémunir de toute erreur de mesure engendrée par des facteurs externes. Pour cela les grandeurs ellipsométriques $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ sont mesurées sur le même échantillon en un point fixe juste après le dépôt puis 3h, 172h et 750h après le dépôt.

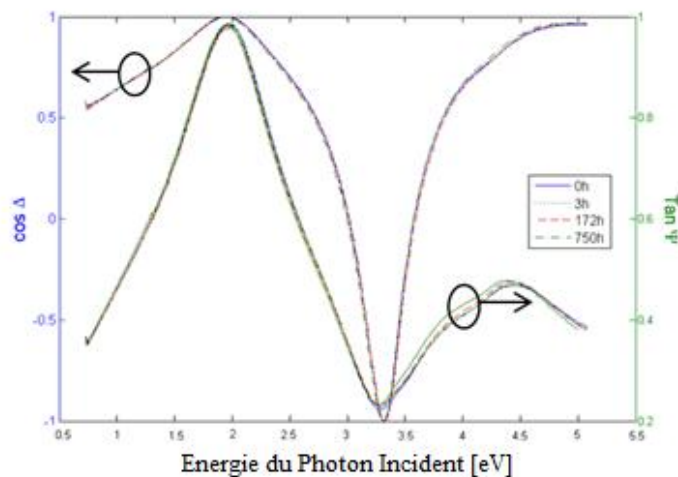


Figure II. 13 : Evolution des angles ellipsométriques d'un film d'IGZO en fonction du temps

La Figure II.13 présente les quatre mesures réalisées. Les courbes ne montrent aucun changement significatif même après 750h dans des conditions de pression et de température standard. Les propriétés optiques des films d'IGZO présentent donc une très bonne stabilité à l'air. Il n'est donc pas nécessaire de prendre de précautions particulières quant au protocole de mesure.

De plus, il est important de souligner l'excellente répétabilité de ces mesures. L'ellipsométrie permet donc de détecter de très faible variation.

II. 3.2 Etude de l'influence du temps de déposition

Il a été montré dans le paragraphe II.2 que le temps de dépôt pouvait avoir une influence sur les propriétés optiques du film. Pour approfondir ce point, les propriétés optiques du film ont été étudiées en fonction du temps de dépôt. Pour ce faire, 5 dépôts ayant un temps variant de 300 à 3000 secondes ont été réalisés avec le procédé décrit dans le paragraphe II.2.1. L'évolution de l'épaisseur est tracée sur la Figure II.14.a. Pour analyser et comparer les indices de réfractions et coefficients d'extinction obtenus deux grandeurs sont extraites de ces courbes. La première est le maximum de l'indice de réfraction, représenté dans la Figure II.14.b. Plus les films sont compacts, plus cette valeur est grande [32]. La seconde est le gap optique. Cette valeur est obtenue selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II.1.3 et les résultats sont explicités sur la Figure II.14.c.

La courbe de la Figure II.14.a montre une relation linéaire évidente entre le temps de dépôt et l'épaisseur du film. Par conséquent, la pente de cette droite permet de calculer la vitesse de dépôt. Dans la gamme étudiée, elle est égale à $3,7 \text{ nm.min}^{-1}$. L'ordonnée à l'origine est censée être nulle, cependant, la régression linéaire donne une valeur de 1,3nm. Cet écart est proche de l'incertitude de mesure ($\pm 1 \text{ nm}$) mais pourrait aussi être expliqué par la présence de l'oxyde natif ($\sim 2 \text{ nm}$) sur les « wafers » de silicium. En effet, pour retirer cette couche avant le dépôt, une gravure à l'acide fluorhydrique (HF) aurait pu être souhaitable. Cependant, cet acide étant particulièrement dangereux, il a été choisi de ne pas l'utiliser.

Sur la gamme de temps mesuré la vitesse de dépôt est constante, un raccourci aurait donc été de penser que les propriétés optiques seraient elles aussi constantes. Cependant, comme le révèle les Figures II.14.b et II.14.c, il existe des variations significatives.

Le maximum de l'indice de réfraction (n_{max}) augmente en fonction du temps de dépôt. Cet accroissement est rapide en début de dépôt (entre 0 et 1000 secondes) et plus lent par la suite (entre 1000 et 3000 secondes). L'augmentation de n_{max} a été comparée à la température de l'échantillon pendant le dépôt (Figure 14.b). Pour réaliser cette mesure des étiquettes thermosensibles ont été collées en face arrière du substrat en silicium. Ces « patchs » indiquent uniquement la température maximum détectée. Il est important de préciser qu'aucun chauffage intentionnel n'a été ajouté. De plus, un fluide rafraichissant circule dans le porte-substrat, mais il n'est en aucun cas possible de contrôler la température imposée au substrat. Le seul paramètre invariant est la température en début de dépôt qui est la température ambiante (T_a). Les résultats de cette mesure montrent une augmentation rapide de la température en début de dépôt, de T_a à $93 \pm 3^\circ\text{C}$ en 300 secondes. Plus lente ensuite, elle augmente jusqu'à $116 \pm 3^\circ\text{C}$ au bout de 1200 secondes. Enfin, cette température tend à se stabiliser. En effet, elle atteint seulement $120 \pm 3^\circ\text{C}$ au bout de 3000 secondes. Ce profil de variation est semblable à celui de n_{max} . Le modèle structural exposé par Movchan et Demchishin, puis complété par Thornton, explique le lien entre la température du substrat et la compacité des films déposés par pulvérisation cathodique[121]. Lors du dépôt, les espèces sont adsorbées en surface de l'échantillon, ensuite, selon la température du substrat leur mobilité de surface sera plus ou moins importante. Plus cette mobilité est élevée plus

les adatoms pourront se déplacer, ce qui entraîne une augmentation de la compacité des films. En résumé, plus le dépôt est long, plus la température du substrat est élevée, plus le film est compact.

L'évolution du gap optique en fonction du temps (Figure II.14.c) semble beaucoup moins impactée par le temps de dépôt. En effet, les écarts entre les points sont du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure. Seul le premier point (300s) semble avoir une valeur légèrement supérieure aux autres. Il serait donc possible qu'il y ait un léger impact sur le gap au début du dépôt lors de la variation rapide de température. Il est à noter que les valeurs du gap optique sont relativement élevées en comparaison des valeurs obtenues par d'autres méthodes, cela est dû à la méthode d'extraction du gap, les autres équipes utilisant cette méthode trouve généralement des valeurs supérieures à 3,2 eV [35].

Il est maintenant possible d'émettre une hypothèse pour répondre à la question évoquée au paragraphe II.2.2, « quelles causes physiques peuvent expliquer les différences de modèles et l'inhomogénéité du dépôt ? ». L'évolution de la température durant le dépôt entraîne des modifications des propriétés optiques des films obtenus. Ceci peut être une des causes menant à l'utilisation de modèles différents pour l'échantillon 1 et 2 alors que le procédé reste identique. Cette même cause peut, elle aussi, expliquer l'amélioration de la régression utilisant deux pseudo-couches plutôt qu'une seule monocouche. En effet, les propriétés du film déposé évoluent en fonction du temps. De plus, la Figure II.11 confirme cette hypothèse car la pseudo-couche 2, déposée à plus haute température, présente un n_{\max} et donc une densité plus élevée que la pseudo-couche 1.

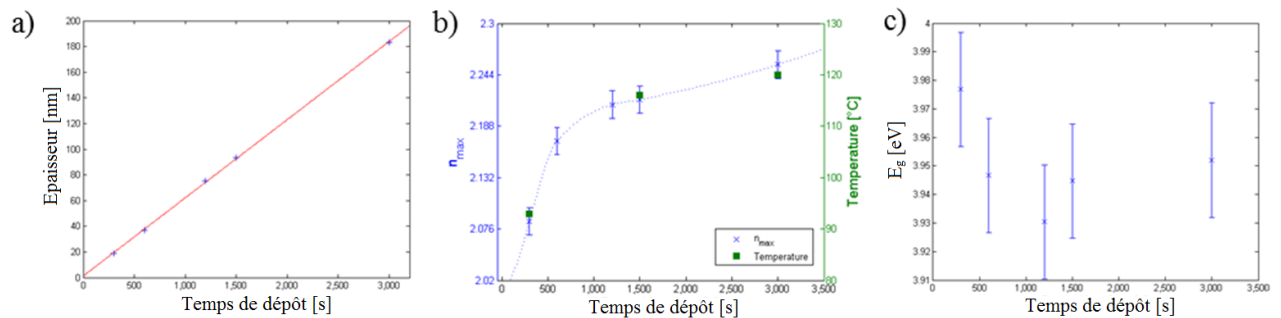


Figure II. 14 : a) Epaisseur b) n_{\max} et température du substrat c) Gap optique en fonction du temps de dépôt

II. 3.3 Etude de l'influence du débit d'oxygène

Il a été présenté dans l'état de l'art qu'un des paramètres les plus importants pour contrôler le dépôt d'IGZO est la concentration en oxygène pendant le dépôt. Il paraît donc important d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés optiques et électriques du film.

Avant de discuter ces résultats, il est nécessaire d'étudier l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la concentration d'oxygène (Figure II.15.a). Cette courbe montre une décroissance très rapide dans un premier temps ($\%O_2 < 4\%$), puis une diminution plus modérée ensuite. D'après Fortunato et al, deux phénomènes peuvent expliquer ces variations [35]. Le premier est une oxydation de la surface de la cible. Lorsque le dépôt a lieu dans une atmosphère uniquement composée d'argon, les éléments pulvérisés sont principalement des atomes, alors qu'après l'oxydation de la surface il s'agit majoritairement de paquets d'atomes. Par conséquent, l'énergie minimum nécessaire à la pulvérisation est plus élevée, ce qui diminue le rendement de

pulvérisation (i.e : la vitesse de dépôt) et l'énergie cinétique des espèces pulvérisées. Le second paramètre est la repulvérisation du substrat. Il est communément accepté que des ions O^- ainsi que des atomes neutres d'argon (Ar) sont créés dans la gaine cathodique (i.e à proximité de la cible) par l'intermédiaire de collisions avec les électrons secondaires. Ces espèces ne sont pas attirées par la cible, mais au contraire, accélérées vers le substrat et leur énergie cinétique est importante [122][123]. Les atomes d'argon sont accélérés par les collisions avec les atomes pulvérisés. Ces phénomènes entraînent la repulvérisation du film en formation. En résumé, l'oxydation de la cible va réduire la vitesse de dépôt pour les faibles pourcentages d' O_2 . Pour les forts pourcentages d' O_2 , l'oxydation de la cible est totale, c'est donc la repulvérisation qui réduit la vitesse de dépôt.

Comme présenté dans le paragraphe précédent le temps de dépôt a un impact sur la température du substrat. Cependant, à temps de dépôt égal constant, la concentration en oxygène a également un effet sur la température du substrat. Par conséquent, pour cette étude il a été choisi de fixer l'épaisseur des films et non le temps de dépôt qui aurait généré à la fois des différences de température et d'épaisseur.

Le maximum de l'indice de réfraction est présenté dans la Figure II.15.b. Cette courbe montre deux tendances, une diminution rapide suivie d'une ré-augmentation. Il paraît logique de corréliser les deux phénomènes présentés précédemment (oxydation de la cible et repulvérisation du substrat) avec ces variations. En effet, sans oxygène dans l'enceinte les atomes sont pulvérisés avec une énergie cinétique plus élevée ce qui produira des films plus denses. La repulvérisation du substrat va également engendrer une augmentation de la densité. Une des méthodes employées pour obtenir des films plus denses consiste à polariser le porte-substrat pour provoquer le bombardement du film.

Cependant, il ne faut pas oublier que la température du porte-substrat joue un rôle sur la densité des films, mais une fois encore, l'élévation de température est corrélée à ces deux phénomènes (énergie cinétique des particules incidentes et repulvérisation).

En parallèle, E_g^{opt} a une évolution opposée (Figure II.15.c). Il présente une forte augmentation, de 3,80eV à 3,92 eV, dans un premier temps (<4 % O_2) puis une diminution, quasiment linéaire, de 3,92eV à 3,82eV, dans un second temps (>4% O_2). Ceci laisse supposer que les deux phénomènes présentés précédemment sont encore une fois à l'origine des variations obtenues.

Afin d'étudier le lien entre les propriétés optiques et électriques, des mesures de résistivité ont été réalisées. La résistance carré (R_{\square}) a été mesurée en utilisant un appareil de mesure quatre pointes de la marque Jendel. Ensuite, la résistivité est calculée, en utilisant l'épaisseur mesurée par ellipsométrie spectroscopique, grâce à l'équation (II.22):

$$\rho = R_{\square} \cdot e \quad (II.22)$$

Où ρ est la résistivité en $\Omega \cdot cm$, R_{\square} est en Ω/\square , e est l'épaisseur en cm.

Il est à noter que dans le cas d'un semi-conducteur de type n la résistivité est inversement proportionnelle à la concentration en porteurs de charge négative et à leur mobilité (équation II.23) :

$$\rho = (q \cdot n \cdot \mu_n)^{-1} \quad (\text{II.23})$$

Où q est la charge élémentaire, n la concentration en porteurs de charge négative et μ_n la mobilité des charges négatives.

Les résistivités mesurées sont présentées dans la Figure II.15.c. Lorsque le film est déposé sans oxygène, il est très conducteur ($2,9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Pour comparaison celle de l'ITO est d'environ $1-2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [112]. Dans ces conditions de dépôt l'IGZO présente une résistivité plus proche de celle des oxydes transparents et conducteurs que de celle des AOS. Deux phénomènes peuvent expliquer ceci. D'une part, la stœchiométrie n'est donc pas corrigée par l'incorporation de nouveaux atomes d'oxygène. D'autre part, les films déposés sans oxygène sont plus denses, ce qui peut favoriser la mobilité des porteurs. Par conséquent, les films produits sont riches en lacunes d'oxygène et devraient présenter de très bonnes mobilités : il est donc cohérent qu'ils soient très conducteurs.

Lorsque le film est déposé avec de l'oxygène, les résistivités sont beaucoup plus élevées : $216 \Omega \cdot \text{cm}$ à 1.3% O_2 et $15 \Omega \cdot \text{cm}$ à 16.6% O_2 . Cette augmentation est logique au vu de l'ajout d'oxygène pendant le dépôt. Les films sont donc riches en oxygène, la concentration en porteurs de charge est donc plus faible que pour les dépôts sans oxygène. Cependant, les résultats de la littérature montrent généralement une augmentation de la résistivité avec le taux d'oxygène[35]. L'hypothèse pouvant expliquer cette différence est que la repulvérisation améliore la densité et donc la mobilité. De plus, les atomes d'oxygène adsorbés en surface peuvent être repulvérisés, ce qui induit une augmentation de la concentration en porteurs de charge.

Il est courant de faire un parallèle entre la concentration en porteurs de charge et le gap optique pas le biais de l'effet Burstein-Moss. Lors de l'absorption de photons, les charges sont promues de la bande de valence vers la bande de conduction par excitation lumineuse. L'énergie du photon doit être supérieure ou égale à l'énergie du gap. Cependant, lorsque la concentration en porteurs de charge est élevée dans le matériau, les niveaux inférieurs de la bande de conduction sont remplis. Par conséquent, un surplus d'énergie (ΔE_g) est nécessaire pour réaliser une absorption, l'énergie mesurée sera donc $E_{mes} = E_g + \Delta E_g$. Ce phénomène a été théorisé par la formule (II.24) [124]:

$$\Delta E_g^{opt} = \frac{\hbar^2}{2m_c} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (\text{II.24})$$

Au vu des équations (II.23) et (II.24), la variation du gap devrait donc être inverse à celle la résistivité, or la Figure II.15.c montre une tendance opposée, le gap et la résistivité ont une évolution similaire. En effet, lorsque le film est déposé sans oxygène il est très conducteur ($2,9 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) et son gap bas (3,80eV). Ensuite, le gap augmente jusqu'à 3,92 et le film devient peu conducteur ($216 \Omega \cdot \text{cm}$). Enfin, la résistivité diminue jusqu'à $15 \Omega \cdot \text{cm}$, et parallèlement une réduction du gap jusqu'à 3,82eV est observé.

Il est possible d'émettre plusieurs hypothèses pour expliquer que la tendance soit opposée à celle attendue :

- l'effet Burstein-Moss s'applique dans le cas des semi-conducteurs dégénérés. Or, au vu de la résistivité mesurée, le film d'IGZO est dégénéré uniquement lorsqu'il est déposé sans oxygène.
- une variation du procédé pourrait entraîner une variation du ratio In:Ga:Zn. En effet, les rendements de pulvérisation et de repulvérisation sont différents pour chaque atome (In, Zn, Ga et O) et peuvent varier selon les conditions de dépôt. De plus, le gap de Ga_2O_3 est de 4,16 eV[35], il est plus élevé que celui de In_2O_3 (3,52 eV) et ZnO (3,24 eV). Une augmentation de la concentration en gallium entraînerait donc une augmentation du gap et inversement. Comme présenté dans le chapitre I, ce ratio a également un effet sur les propriétés électriques : l'augmentation de la teneur en gallium entraîne des films plus résistifs. Cette hypothèse expliquerait donc pourquoi le gap et la résistivité ont une évolution parallèle.
- Dans le cas des semi-conducteurs classiques (Si, Ge, AsGa) il a été montré une diminution du gap pour des niveaux de dopages élevés [125]. En effet, les impuretés ne sont plus considérées comme localisées, par conséquent elles viennent modifier le bas de la bande de conduction et ainsi réduire le gap du matériau. D'autres paramètres peuvent influencer sur la forme des bandes, notamment les paramètres structuraux comme la distance inter atomique et la densité du film.

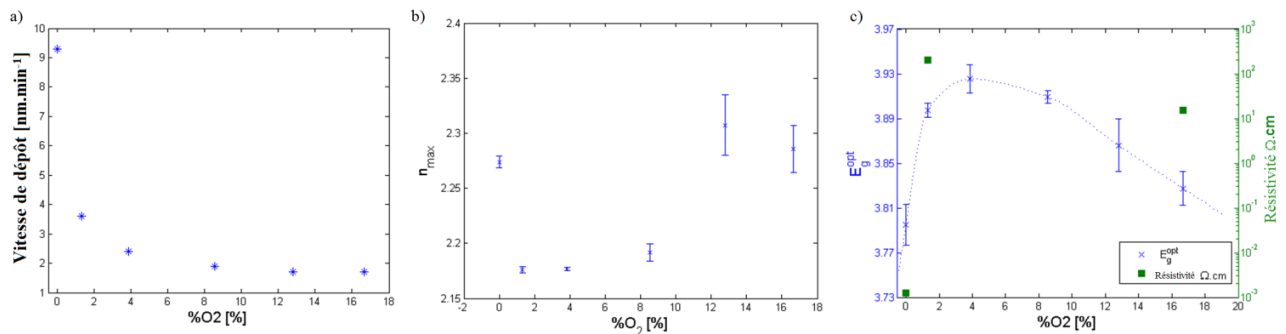


Figure II. 15 : a) Vitesse de dépôt b) n_{\max} c) Gap optique en fonction du taux d'oxygène (%O₂)

II. 3.4. Etude de l'uniformité des dépôts

Un des points forts de l'ellipsométrie spectroscopique est de pouvoir réaliser rapidement des cartographies d'échantillons. Des moteurs déplacent l'échantillon après chaque mesure pour atteindre un nouveau point de mesure. Ceci permet d'étudier l'uniformité des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique. En plus de l'évolution du gap optique et de n_{\max} , la variation d'épaisseur en fonction de x et y a été étudiée. Pour étudier l'impact du procédé sur l'uniformité de l'échantillon, trois procédés ont été sélectionnés : le premier et le second sont réalisés dans des conditions similaires aux échantillons précédents mais avec des taux d'oxygène différents, respectivement 0% et 1,3%. Le troisième échantillon a été déposé en utilisant exactement le même procédé que le second échantillon c'est-à-dire un taux d'oxygène de 1,3%, cependant, le porte-substrat a été mis en mouvement pendant le dépôt. Ce dernier décrivait une courbe circulaire et sa position par rapport à la cible est décrite par la Figure II.17, ce type de dépôt est dit : « dépôt dynamique ».

Les cartographies (épaisseur, maximum de l'indice de réfraction et gap optique) ont été réalisées grâce à 49 points de mesure ellipsométrique sur chaque échantillon. Les données

mesurées ont ensuite été modélisées une à une pour obtenir l'épaisseur, ainsi que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en chaque point. Un script Matlab a ensuite permis d'extraire les grandeurs souhaitées (n_{\max} et E_g). Ces valeurs ont ensuite été tracées en fonction de leur position sur le wafer. Pour améliorer la lisibilité de ces figures des interpolations linéaires ont été réalisés pour diminuer l'écart entre deux pixels.

II.3.4.1 Epaisseur

Le premier paramètre étudié est l'épaisseur, les résultats sont présentés sur la Figure II.16.a,b,c. Les deux premiers échantillons (Figure II.16.a,b), utilisant le mode dit « statique », présentent une symétrie circulaire avec une variation d'épaisseur de 10 et 16,2%, respectivement pour les échantillons déposés avec 0 %O₂ et 1.3 %O₂. Bien que ces variations soient relativement élevées pour des « wafers » de 4 pouces, les profils sont cohérents avec les simulations réalisées dans la littérature. En effet, la modélisation du procédé montre que les différents phénomènes intervenant pendant le dépôt (émission, collision, thermalisation et diffusion des atomes) mènent à une symétrie concentrique[126]. Un des meilleurs moyens pour diminuer l'amplitude de variation d'épaisseur est de faire varier la distance cible-substrat. Dans le bâti d'Alliance Concept cette distance est de 4cm, ce qui est plutôt faible.

Le dépôt en mode dynamique (Figure II.16.c) montre une géométrie différente, le porte-substrat réalisant une rotation pendant le dépôt. Par conséquent, le maximum d'épaisseur n'est plus localisé en un point comme dans les échantillons précédents mais décrit une courbe qui dépend du mouvement effectué par le porte-substrat. Cependant, ce mode ne permet pas d'obtenir une amélioration de l'uniformité en épaisseur puisque pour ce dépôt elle atteint le 25%. C'est donc ce dernier échantillon qui présente la plus mauvaise uniformité.

II.3.4.2 Résistivité

La résistivité est obtenue en chaque point de mesure par le procédé décrit dans le paragraphe II.3.3.

L'échantillon sans oxygène (Figure II.16.a) présente une uniformité électrique satisfaisante (inférieure à 6%) et meilleure que l'uniformité en épaisseur (10,4%). Sa résistivité moyenne est très basse $2.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Cette valeur est discutée dans le paragraphe II.3.3.

Les deux échantillons déposés avec oxygène (Figure II.16.b,c) présentent une forte dégradation de l'uniformité électrique. Le dépôt en mode statique montre des variations de plus de deux ordres de grandeur (de 0,91 à 216,7 $\Omega \cdot \text{cm}$). La résistivité est plus élevée au centre de l'échantillon et diminue lorsque la mesure se rapproche du bord du « wafer ». L'évolution de la résistivité présente une symétrie concentrique comme pour l'épaisseur.

Quant au dépôt dynamique, son évolution est d'un ordre de grandeur (52,4 à 540,8 $\Omega \cdot \text{cm}$). L'évolution de résistivité est différente du cas précédent. Même si la variation de résistivité semble reprendre le même motif que la variation d'épaisseur. Les valeurs de résistivités sont minimales là où l'épaisseur est maximale, c'est donc la tendance inverse du dépôt en mode statique.

Au vu de ces résultats, deux questions se posent. Comment expliquer la différence de résistivité entre les échantillons déposés avec oxygène ? Et comment expliquer les fortes

variations électriques au sein de ces mêmes échantillons, alors que le dépôt sans oxygène présente une bonne uniformité ?

Il est possible d'émettre une hypothèse pour répondre à la première question. Le dépôt réalisé en dynamique est soumis au bombardement des particules seulement quand il se situe sous la cible (Figure II.17). Par conséquent, le porte substrat a le temps de refroidir l'échantillon lorsqu'il n'est pas sous la cible. Une température plus basse permet d'obtenir un meilleur coefficient de collage, ce qui donnera une meilleure incorporation des atomes d'oxygène dans les films et ainsi une résistivité plus élevée.

La forte inhomogénéité électrique sera discutée à la fin de cette partie.

II.3.4.3 Gap optique

Les Figures II.16.d,e,f présentent l'évolution du gap optique en fonction de la position sur le wafer. Une nouvelle fois, le dépôt sans oxygène présente la plus faible variation avec une amplitude crête à crête inférieure à 0,02 eV (soit 0,5% de variation). Le gap semble très légèrement plus élevé au centre du dépôt. Cependant, aucune tendance notable ne semble ressortir de cette mesure, le gap peut être considéré comme quasiment constant dans le cas des dépôts sans oxygène.

Pour les dépôts réalisés avec oxygène, une tendance plus nette semble se présenter. Dans le cas du dépôt en mode statique la variation crête à crête est de 0,16 eV (soit 4,2% de variation). Le gap maximum se situe au centre du « wafer ». Sa valeur diminue ensuite de manière concentrique en se rapprochant de l'extérieur. Dans ce cas l'évolution du gap est donc similaire à l'évolution de résistivité et d'épaisseur.

Pour le dépôt en mode dynamique la variation crête à crête est de 0,07 eV (soit 1,8% de variation). Elle est donc plus faible que dans le cas du mode statique. Le motif d'évolution est identique à celui de l'épaisseur, le maximum se situe le long d'une courbe. Ce point est donc identique au mode statique. Cependant, la variation de résistivité est inverse à celle du gap.

II.3.4.4 Maximum de l'indice de réfraction

Les cartographies du maximum de l'indice de réfraction sont représentées sur les Figures II.16.g,h,i.

L'échantillon déposé sans oxygène (Figure II.16.g) présente encore une fois une bonne uniformité, avec une variation crête à crête de 0,015 (soit 0,6% de variation). Pour cet échantillon l'indice de réfraction maximum peut lui aussi être considéré comme constant.

Les tendances présentées par les échantillons déposés avec oxygène sont différentes. Dans le cas du dépôt statique (Figure II.16.h), l'amplitude crête à crête est la plus importante 0,08 (soit 3,5% de variation). De plus, le motif d'évolution présente encore une fois une symétrie concentrique. Cependant, dans ce cas, la variation est opposée, les valeurs minimales sont au centre du wafer et les valeurs maximales à l'extérieur.

Quant aux dépôts en mode dynamique, l'amplitude crête à crête est de 0,03 (soit 1,4% de variation). De plus, le motif ne montre pas une évolution aussi nette que pour l'épaisseur ou le gap

optique. L'évolution du maximum de l'indice de réfraction est faible en comparaison du dépôt en mode statique.

Comme expliqué dans le paragraphe II.3.2, la température du porte substrat peut être une des causes expliquant les variations de n_{\max} . Cette hypothèse semble cohérente pour expliquer la différence entre l'échantillon déposé sans oxygène (valeur n_{\max} moyenne de 2,32) et l'échantillon déposé en mode dynamique (valeur n_{\max} moyenne de 2,24). En effet, l'échantillon déposé en mode dynamique n'étant pas en permanence sous la cible atteindra des températures moins élevées pendant le dépôt.

Cependant, la température ne peut pas être invoquée pour expliquer la forte variation du dépôt statique avec oxygène. En effet, une mesure de température a été réalisée au centre du « wafer » et à l'extérieur de ce dernier, et n'a pas montré de différence notable. Toutefois, la précision de la mesure réalisé avec les patchs thermosensibles est de $\pm 4^{\circ}\text{C}$, elle ne permet donc pas d'affirmer avec certitude qu'il n'y a aucune différence de température. Une autre hypothèse semble crédible au vu des résultats. La repulvérisation du substrat pourrait être supérieure sur les bords du wafer qu'au centre. En effet, cette partie du substrat se trouve directement en dessous de la zone d'érosion maximum du wafer (magnetron). Les espèces à haute énergie cinétique se dirigeant verticalement, il paraît plausible que cette zone soit plus impactée par la repulvérisation. La zone d'érosion maximum forme un anneau, cet anneau a un diamètre de 100mm. La taille en millimètre d'un wafer 4 pouce est 101,6mm. Comme le centre de cet anneau est le même que pour la cible et le porte substrat, la partie l'extérieure du substrat se situe bien face à la zone d'érosion maximum.

Pour valider cette hypothèse, il est nécessaire de la confronter aux deux autres dépôts. Dans un premier temps le dépôt sans oxygène, dans ce cas la repulvérisation est très faible car elle est principalement due aux ions O^+ , par conséquent n_{\max} est constant sur tout le wafer. Dans un second temps le dépôt dynamique avec oxygène, dans ce cas le wafer se déplace, par conséquent, la repulvérisation ne se déroule pas en continu sur la même zone, comme dans le dépôt statique. Grâce au déplacement du porte substrat la repulvérisation est répartie plus équitablement sur le wafer, ce qui explique que la variation de n_{\max} ne soit pas aussi forte qu'en mode statique.

Un dernier point pouvant accréditer cette hypothèse est le profil d'épaisseur. La variation d'épaisseur sans oxygène est de 10%, alors qu'avec oxygène elle est de 16%. Comme présenté dans le paragraphe II.3.3, la repulvérisation peut diminuer la vitesse de dépôt. Par conséquent, si la repulvérisation est supérieure sur les bords, il est normal que la vitesse de dépôt en soit plus affectée. Ce phénomène peut donc expliquer l'augmentation de la variation d'épaisseur observée expérimentalement.

II.3.4.5 Discussions croisées

Une des questions évoquées au début du paragraphe II.3.4 n'a pas encore été discutée. Comment expliquer les fortes variations électriques au sein des échantillons déposés avec oxygène, alors que le dépôt sans oxygène présente une bonne uniformité ? Pour essayer d'y répondre, il est nécessaire de faire une étude croisée des différents paramètres présentés précédemment.

L'échantillon déposé avec oxygène en mode statique présente une variation de résistivité similaire à la variation de E_g et opposée à la variation de n_{\max} . Comme expliqué dans le paragraphe II.3.3, la variation de gap peut être entraînée par des variations structurales ou par des variations de composition. Ces deux hypothèses peuvent être engendrées par la repulvérisation. La variation de composition peut se traduire par une variation de gallium ou d'oxygène. Ces points ont été discutés dans le paragraphe II.3.3. La repulvérisation expliquerait donc la variation d'indice ainsi que la variation du gap et la variation électrique.

L'échantillon déposé avec oxygène en mode dynamique présente une variation de résistivité inverse à la variation de gap contrairement au dépôt statique. De plus, comme le montre n_{\max} , la repulvérisation n'est pas localisée sur le bord du « wafer ». Elle ne peut donc pas être invoquée pour expliquer les variations de résistivité. De plus, la variation de résistivité et opposée à la variation du gap optique. Ceci serait donc cohérent avec l'effet Burstein-Moss.

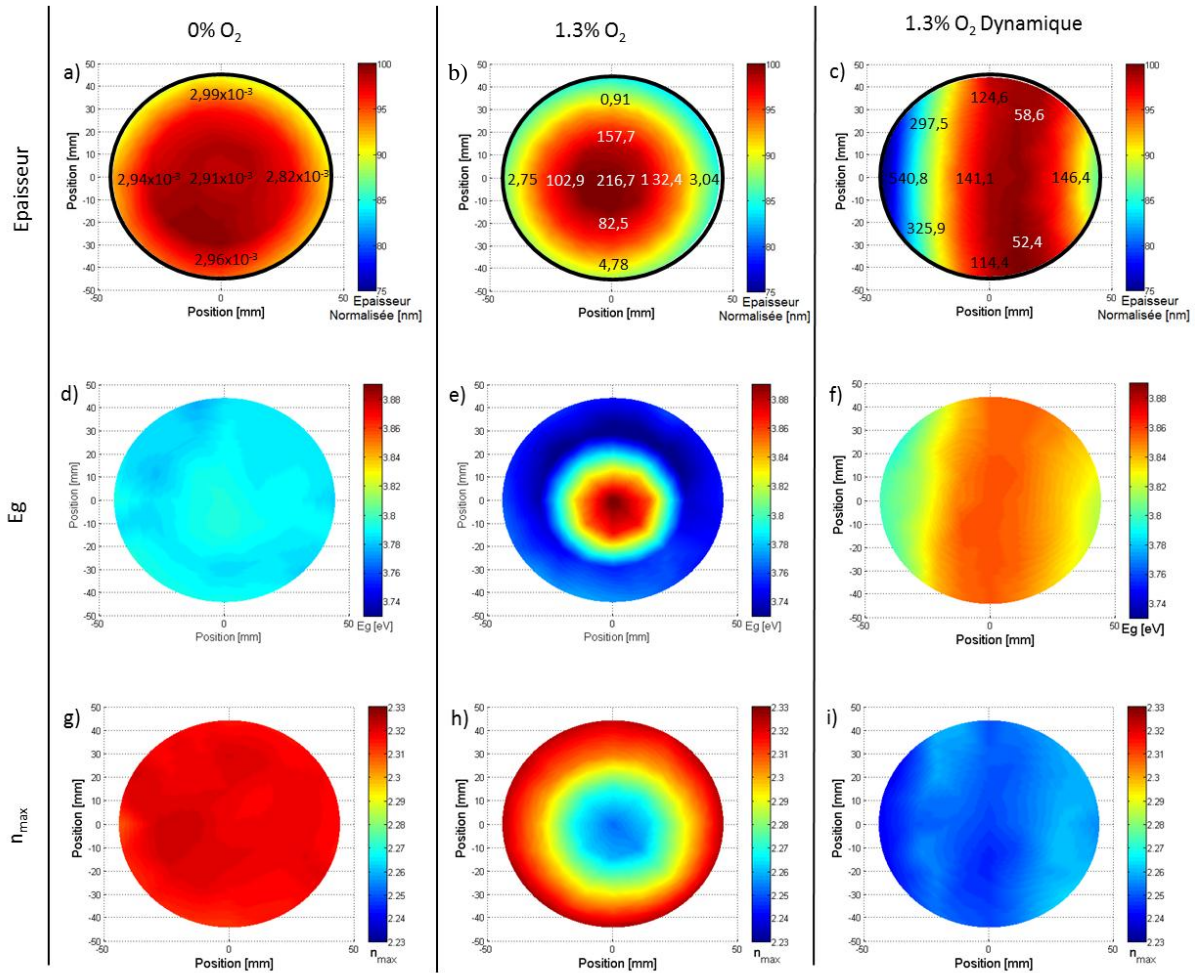


Figure II. 16 : Cartographie de a) b) c) l'Epaisseur normalisée et la résistivité électrique ($\Omega.cm$), d) e) f) E_g^{opt} (eV) et g) h) i) n_{\max} pour différent taux d'oxygène et différent mode de dépôt

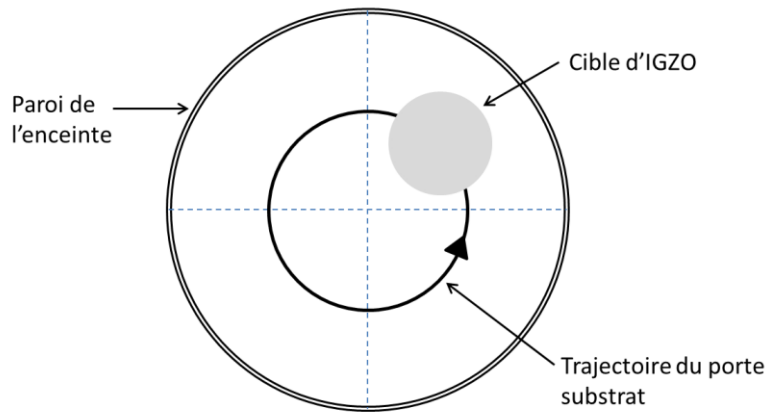


Figure II. 17 : Trajectoire du porte substrat durant le dépôt en mode dynamique

Conclusion de chapitre

L'objectif de ce chapitre était de répondre à deux questions :

- Comment réaliser une mesure d'ellipsométrie spectroscopique sur des films d'IGZO ?
- Quelles influences a le procédé de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence sur les films d'IGZO ?

Pour répondre à la première question, des rappels généraux sur l'ellipsométrie spectroscopique ont été présentés, puis les modèles et structures ont été discutés. Dans le cas de l'IGZO, deux modèles peuvent être intéressants. Dans un premier temps, le modèle de Tauc-Lorentz, il permet d'obtenir simplement et avec une excellente précision l'épaisseur du film d'IGZO. Dans un second temps, un modèle plus complexe, associant le modèle de Tauc-Lorentz aux oscillateurs de Drude et de Lorentz, permet d'obtenir une excellente précision sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction.

La première structure étudiée est composée simplement du substrat en utilisant les valeurs de la base de données et d'une couche modèle pour l'IGZO. Cette structure optique simple donne de bons résultats et a été utilisée dans la suite de l'étude. L'ajout d'une couche de rugosité à la structure optique n'améliore pas la régression linéaire. Il est toutefois possible d'obtenir de meilleurs résultats en divisant la couche modèle d'IGZO en deux pseudo-couches.

Pour répondre à la seconde question, différents paramètres ont été étudiés : le temps de dépôt, la pression partielle d'oxygène. La pulvérisation cathodique est un procédé complexe, de nombreux phénomènes peuvent entrer en jeu lors de la formation du film. L'étude du temps de dépôt a notamment montré que la température du porte-substrat augmente avec le temps et que ceci a un impact sur les propriétés du film et en particulier sur l'indice de réfraction. L'étude de la pression partielle a mis en évidence deux phénomènes : l'oxydation de la cible, ainsi que la repulvérisation du substrat. Ces deux phénomènes ont un effet à la fois sur le gap du matériau, sur les propriétés électriques et sur l'indice de réfraction. Un taux d'oxygène compris entre 1 et 4% semble être un bon compromis pour réaliser les dépôts d'IGZO. Les cartographies réalisées montrent de fortes inhomogénéités pour les dépôts réalisés avec oxygène. Ici encore la repulvérisation semble être un des phénomènes prépondérants pour expliquer ces variations. Les

propriétés du dépôt en mode statique sont dégradées sur les bords du wafer. Par la suite, les dépôts n'utiliseront que la zone centrale du porte-substrat pour éviter ce problème.

Pour compléter cette étude, deux paramètres paraissent très intéressants à étudier : d'une part, la distance cible substrat, et d'autre part, la pression totale dans l'enceinte. Ces deux paramètres peuvent limiter l'effet de la repulvérisation par les ions O^- [127]. En effet, ils entraîneraient l'augmentation du nombre de collisions de ces ions entre la cible et le substrat, ce qui réduirait leur effet sur le film d'IGZO.

Chapitre III : Réalisation d'un TFT avec canal en IGZO sur support souple

Introduction

Après l'étude des propriétés du film d'IGZO et de son procédé de dépôt, il est maintenant nécessaire de réaliser des transistors en couches minces pour étudier ses propriétés électriques. Cependant, un des objectifs du département PS2 étant de réaliser des dispositifs flexibles, il paraît opportun de s'intéresser à la fabrication de ces derniers sur support flexible.

Afin de réaliser un TFT, de nombreux paramètres doivent être définis. Pour chaque couche, il est indispensable de choisir le matériau adapté, son épaisseur, la technique de dépôt utilisée ainsi que le procédé de dépôt permettant d'optimiser les performances du TFT. De plus, il est nécessaire de définir l'ordre des étapes du procédé afin d'obtenir la structure souhaitée sans endommager les couches préalablement réalisées.

L'objectif de ce chapitre est de valider un procédé permettant d'obtenir des transistors fonctionnels sur support souple. Le choix des différents matériaux et de la structure sera discuté dans la première partie. Les outils et le procédé seront présentés dans la seconde partie. Dans la troisième, les interfaces seront étudiées pour optimiser les performances du TFT. Les caractérisations de ces dispositifs seront présentées dans la quatrième partie. Enfin, des propositions d'optimisation seront discutées.

III.1 Choix de la structure et des matériaux

Il aurait été souhaitable de pouvoir réaliser une étude approfondie de chaque paramètre de dépôt. Cependant, au vu du très grand nombre de paramètres, certains ont dû être définis en se basant sur les résultats issus de la littérature. Cette partie discute les choix réalisés afin de réaliser les TFT. Ils sont basés sur les résultats de la littérature, mais aussi sur les outils et matériaux disponibles au CMP.

III.1.2 Matériaux choisis

Afin de réaliser des TFT sur support souple, une étude attentive des différents substrats disponibles est indispensable. Ensuite, en plus de l'IGZO, il est nécessaire de contrôler le dépôt des électrodes et des isolants et de vérifier la compatibilité du procédé avec le support choisi.

III.1.2.1 Substrat

Une grande variété de supports souples existe. Le choix du substrat prendra en compte l'application visée. Pour des applications utilisant des oxydes semi-conducteurs, une bonne tenue en température est un des paramètres les plus importants car le dépôt du semi-conducteur peut nécessiter un recuit pouvant atteindre les 300°C. La température de transition vitreuse (T_g) doit être la plus élevée possible et le coefficient d'expansion thermique (CTE) le plus faible possible. Les autres propriétés requises sont : une faible rugosité, en effet les épaisseurs des couches minces sont inférieures à 100 nm et à cette échelle, la rugosité du substrat peut-être un facteur critique, éventuellement la transparence et bien évidemment le prix. Les trois matériaux comparés sont le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), le poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) et un polyimide (PI) produit par la société DuPont sous le nom de Kapton. Leurs différentes propriétés sont présentées dans le Tableau III.1

Tableau III. 1 : Propriétés des différents substrats souples

	PET	PEN	PI
T_g [°C]	68	122	360
CTE [ppm/°C]	10	19	~5
Rugosité [nm]	1,5	2	2
Transparence	Oui	Oui	Non
Prix	€	€€	€€€

Le substrat présentant les meilleures propriétés thermiques est le polyimide. Sa T_g est d'environ 360°C et son CTE d'environ 5 ppm/°C. Il est à noter que la valeur du CTE pour le Kapton varie fortement en fonction du produit. Celui qui présente le meilleur CTE est le Kapton développé pour les applications photovoltaïques. Dans ces deux domaines, il surpasse les autres matériaux couramment utilisés. Cependant, le polyimide présente deux inconvénients. Il est généralement ambré, ce qui le rend inutilisable pour des applications qui requièrent un substrat transparent. De plus, son prix est plus élevé que les autres substrats, il est trois fois plus cher que le PET. Ce dernier est le matériau le moins cher, il serait donc idéal dans la création d'applications bas coût. Ce polymère a une très faible rugosité et un CTE acceptable (10ppm/°C), mais sa T_g égale à 68°C est très basse. Il est donc nécessaire de diminuer les températures maximales atteintes pendant les procédés de fabrication pour pouvoir l'utiliser. Le PEN est un bon compromis, il a une T_g de 122°C et un CTE de 19 ppm/°C.

L'objectif du chapitre étant de maîtriser le procédé de fabrication du TFT sur support souple, la priorité a été donnée à la tenue en température plutôt qu'au prix. Par conséquent, le choix s'est porté sur l'utilisation du Kapton. Cependant, en perspective, il serait très intéressant de comparer les propriétés électriques des TFT réalisés sur ces différents substrats.

Le procédé de nettoyage du substrat est également un point important pour obtenir des TFT, celui-ci a été réalisé comme suit :

- un bain de 10 min sous ultrasons dans l'acétone,
- un bain de 10 min sous ultrasons dans l'isopropanol,
- un recuit à 200°C afin d'éliminer toutes traces de solvants et moisissures absorbées par le substrat.

III.1.2.2 Electrodes métalliques

Pour les électrodes métalliques, le problème doit être divisé en deux parties. D'une part, le matériau choisi pour la grille et d'autre part, celui pour réaliser les électrodes source et drain.

Electrode grille

Il a été présenté dans le paragraphe I.3.5.2 que la rupture du TFT sous contrainte mécanique pouvait être initiée par la fissuration de l'électrode de grille [103]. De plus, dans ce même article, il est présenté que l'impact du matériau de grille sur les performances électriques du TFT est très limité. Par conséquent, le choix sera basé sur les propriétés mécaniques du matériau. Il est donc nécessaire de choisir un métal ayant une faible valeur de dureté. La publication citée

montre une bonne résistance sous flexion du cuivre (dureté 3). Cependant, ce matériau n'est pas disponible au CMP.

Le choix s'est donc porté sur l'or car en plus d'être un matériau malléable (dureté 2,5), il est inoxydable et présente une excellente résistance aux produits chimiques. Par conséquent, il ne sera pas impacté par les traitements chimiques requis par le procédé.

Il est à noter qu'une fine couche de titane est évaporée avant le dépôt d'or afin d'obtenir une bonne adhérence de l'électrode de grille sur le substrat.

Electrodes source et drain

Pour la source et le drain le choix est plus large. Différents matériaux utilisables sont disponibles au CMP : aluminium, titane, or, platine, oxyde de zinc dopé à l'aluminium(AZO). Deux procédés peuvent être utilisés : la pulvérisation cathodique et l'évaporation. Il a donc été décidé d'étudier précisément ce point afin d'optimiser la résistivité des films et minimiser la résistance spécifique de contact et ainsi obtenir la meilleure injection de charges possible. Différentes expériences ont été réalisées sur les couches métalliques afin de trouver le meilleur compromis. Elles sont discutées au paragraphe III.3.1.

III.1.2.3 Isolant

Au vu de la discussion présentée dans le paragraphe I.3.4.1, le SiO_2 , le Si_3N_4 et l' Al_2O_3 présentent les propriétés requises pour être utilisés comme isolant de grille. Ils sont généralement déposés par PECVD et nécessitent de haute température de procédé. Une technique de dépôt plus récente, l'« Atomic Layer Deposition » (ALD) permet également de déposer ces trois isolants [128][129][130]. Elle s'effectue à basse température et est donc compatible avec les supports souples.

Ce procédé fait partie de la famille des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD : « chemical vapor deposition ») car la formation du film s'effectue grâce à une réaction chimique. Cependant, dans le cas de l'ALD, cette réaction s'effectue uniquement à la surface du film. Par conséquent, des couches atomiques sont déposées successivement. Pour cela, les précurseurs sont injectés alternativement et séparés par une phase de purge de l'enceinte afin d'éliminer tous les précurseurs n'ayant pas été adsorbés à la surface du substrat. Lorsque le procédé est contrôlé, la précision de dépôt peut atteindre 0.1nm. Cette méthode permet d'obtenir une très bonne uniformité sur grande surface ainsi qu'une excellente conformité. Il est donc possible de recouvrir une surface ayant une forte rugosité et présentant de forts rapports d'aspect.

Actuellement, un des points faibles de l'ALD est la vitesse de dépôt ; ce qui limite les rendements de production et donc son implantation dans l'industrie. Sans amélioration, son utilisation pourrait se limiter au domaine de la recherche. Pour surpasser ce problème, la société Encapsulix a mis au point un équipement dans lequel le procédé d'injection et de purge des gaz est optimisé afin de réduire le temps de procédé [131]. Cette start-up est basée dans l'espace partagé de R&D de l'école des Mines de Saint-Etienne à Gardanne. Elle utilise la même salle blanche que le CMP. Les dépôts d'isolant ont été réalisés en collaboration avec la société Encapsulix. Son procédé de dépôt d' Al_2O_3 étant très bien maîtrisé dans le cadre de l'encapsulation

d'OLED ou de cellule photovoltaïque, le choix s'est porté sur ce matériau. Les précurseurs utilisés pour réaliser ces dépôts sont le triméthylaluminium (TMA) et l'eau.

III.1.2 Géométrie du dispositif

III.1.2.1 Structure

La structure la plus couramment utilisée pour les TFT à canal IGZO est la structure « grille basse source/drain haut », également appelée « décalée grille basse ». Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature, cette structure a été retenue.

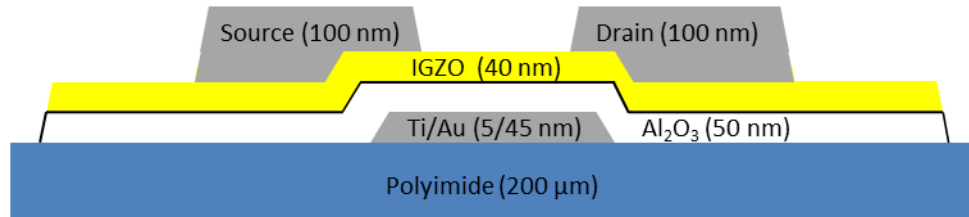


Figure III. 1 : Structure du TFT avec canal en IGZO sur support souple

La Figure III.1 présente la structure choisie ainsi que l'épaisseur et le matériau de chaque couche. L'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 est limitée par le dépôt d'ALD à 50 nm. Une faible épaisseur permet d'obtenir une très forte capacité de grille (C_{ox}), ce qui facilite le contrôle des charges dans le canal. En contrepartie, la couche sera plus sujette aux courts-circuits et la tension de claquage sera également plus faible. Bien que l'ALD soit un dépôt conforme permettant de recouvrir des surfaces présentant de forts rapports d'aspect, il est préférable de choisir une faible épaisseur de grille pour limiter les problèmes pouvant survenir au niveau de la marche créée par cette électrode. Par conséquent, l'épaisseur totale de la couche de Ti/Au a été fixée à 50nm (5nm de titane et 45nm d'or). L'épaisseur de la couche d'IGZO a été établie au vu de l'étude réalisée par le groupe de Fortunato [32]. Si le film d'IGZO est trop fin, les propriétés électriques de ce dernier seront limitées par les défauts d'interface. S'il est trop épais, deux types de défauts peuvent se présenter selon le mode de fonctionnement. Dans le cas des TFT à déplétion ($V_{\text{Th}} < 0$), plus la couche sera épaisse, plus elle sera difficile à « dépléter ». Pour les TFT à enrichissement, les résistances parasites augmenteront avec l'épaisseur. Une valeur intermédiaire de 40 nm a donc été choisie. Enfin, pour les contacts source et drain, l'épaisseur peut être plus importante. Elle a été établie à 100 nm pour des raisons liées au procédé (paragraphe III.2.1). En effet, plus l'épaisseur des électrodes est importante, plus leur mise en forme est difficile.

Il est à noter que cette structure ne comporte pas de couche de passivation en surface du canal d'IGZO. Cette couche est indispensable afin de limiter les problèmes d'instabilités sous stress électrique. Cependant, dans un premier temps il a été choisi de ne pas l'utiliser afin de ne pas complexifier le procédé.

II.1.2.1 Motif

Le motif du TFT choisi est présenté sur la Figure III.2. Dans l'optique d'étudier l'influence de la géométrie du transistor, trois longueurs (L) (10µm 15µm et 20µm) et quatre largeurs (W) (20µm, 40µm, 80 µm et 400 µm) de canal ont été réalisées. La largeur de la grille a été fixée à 40µm pour tous les dispositifs. Cette valeur a été choisie car elle est supérieure à la

longueur L du canal, ce qui facilite l'injection des porteurs. Cependant, elle doit tout de même rester faible pour limiter les capacités parasites entre S/D et la grille, et également pour limiter les probabilités de court-circuit.

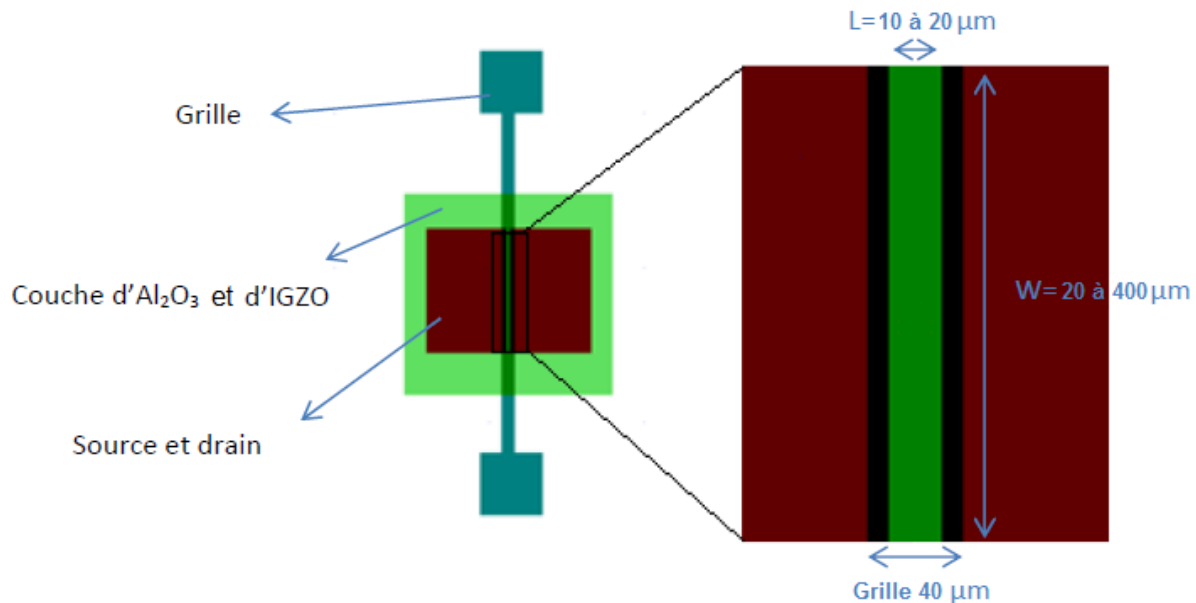


Figure III. 2 : Motif du TFT avec canal en IGZO

III.2 Outils pour le procédé

Afin de réaliser les premiers TFT sur support souple du département PS2, l'utilisation des outils de photolithographie classique est préférable car ils sont maîtrisés. La complexité engendrée par l'utilisation des supports souples est une marche importante à surmonter. La seconde partie présente les outils utilisés et explique les différents choix de procédés pour chaque couche. Ensuite, elle présente l'optimisation des étapes de gravure et se termine par une discussion relative aux problèmes générés par l'utilisation des supports souples.

III.2.1 Lithographie laser et résine

Afin de réaliser le motif présenté au paragraphe II.2.1.2, toutes les insulations ont été réalisées avec un outil de lithographie par écriture laser. En effet, au vu des grandes incertitudes avant l'étude du procédé (motif, structure, type de résine, outil de dépôt, « lift off » ou gravure...), il était important d'avoir de la flexibilité et donc de pouvoir faire évoluer rapidement le « design » du transistor sans devoir réaliser un nouveau masque de photolithographie à chaque changement. La lithographie laser est une méthode permettant l'écriture directe sans masque. Par conséquent, elle offre une très grande flexibilité et facilite l'optimisation du procédé.

Afin de réaliser une insolation adaptée de la résine plusieurs paramètres doivent être ajustés. Tout d'abord, il est nécessaire de choisir la lentille à utiliser. Le choix de celle-ci se fait en fonction de la résolution visée. Dans les TFT, le point le plus sensible est la longueur du canal. Par conséquent, la troisième et dernière étape de photolithographie est celle demandant la meilleure résolution. Le deuxième paramètre à ajuster est l'utilisation du filtre. Plus la focalisation de la lentille choisie est élevée, plus l'intensité du laser sur le film sera importante et par conséquent, il est indispensable d'utiliser un filtre pour ne pas détériorer les substrats utilisés. Le

choix du filtre est déterminé par la lentille utilisée. L'insolation s'effectue selon des lignes horizontales, il est donc nécessaire d'ajuster la distance entre deux lignes. Celle-ci dépend de la taille du spot donc de la lentille utilisée. De plus, elle a une influence sur la résolution et sur le temps d'insolation. Il est donc nécessaire de trouver un compromis pour que la résolution soit adaptée et le temps d'insolation le plus court possible. Enfin, pour régler finement l'intensité de l'insolation, il est nécessaire d'ajuster la puissance du laser.

Cette optimisation doit être réalisée pour chaque couche (résolution exigée) et chaque résine utilisée (dose d'exposition). Les résines disponibles au CMP sont la résine S1813 de Shipley et l'AZ 5214E de Clariant. Ce sont des résines minces, leur épaisseur est respectivement de 1,3 μ m et 1,4 μ m lorsqu'elles sont déposées à la tournette à la vitesse de 4000 tours par minute. La première est positive alors que la seconde est inversible (positive ou négative en fonction du procédé utilisé).

Afin de réduire le temps d'insolation en lithographie laser, il est préférable d'insoler l'image du TFT plutôt que son image inverse. Par conséquent, une résine positive permettra de réaliser un « lift-off » alors qu'une résine négative sera nécessaire pour réaliser une gravure. Il est à noter que dans des conditions classiques d'utilisation, la résine inversible permet de réaliser des « profils casquette » facilitant le procédé de « lift-off ». Cependant, en utilisant la lithographie laser, la réalisation de ce type de profil avec l'AZ 5214E n'est pas possible.

III.2.2 Choix du procédé pour chaque couche

Après avoir réalisé l'exposition de la résine et afin de mettre en forme les différents matériaux composant le transistor, deux possibilités peuvent être envisagées. D'une part, le procédé appelé « lift-off ». D'autre part, la gravure des couches : celle-ci peut être humide (réalisée par des acides en solution) ou sèche (réalisée par des plasmas). Ces deux techniques présentent chacune des avantages et des inconvénients :

- « Lift-off »

Dans le cas du « lift-off », la couche à mettre en forme est déposée après l'étape de photolithographie. La résine est ensuite dissoute, par conséquent, le dépôt restera uniquement sur les zones où la résine avait été précédemment retirée.

Avantage : Il est applicable à tout type de matériau quelle que soit la surface (substrat ou couche intermédiaire).

Inconvénients : plusieurs défauts peuvent subvenir lors de la réalisation de ce procédé. Tout d'abord, la rétention : certaines parties de la résine peuvent être difficiles à retirer. C'est notamment le cas lorsque le procédé de dépôt nécessite des températures supérieures à 100°C. Ensuite, il est possible de constater l'apparition d'oreilles lorsque les parois de la résine sont recouvertes par le dépôt. Les profils casquette permettent de limiter ce phénomène. Enfin, le troisième défaut observable est la « redéposition » du film. Afin de réduire ce risque il est préférable maintenir le substrat horizontalement lors de la dissolution de la résine. Ce procédé s'avère très pratique en recherche.

- Gravure humide

Pour la gravure, le dépôt est réalisé avant l'étape de photolithographie. La résine permet de protéger les zones qui ne doivent pas être gravées.

Avantage : cette technique permet d'obtenir des taux de gravure élevés, elle est facilement contrôlable et donne de très bons résultats (pas de défauts observables). De plus, elle est facile à mettre en œuvre donc très utilisée dans l'industrie.

Inconvénient : ce procédé est isotrope, la gravure s'effectue aussi bien verticalement qu'horizontalement, par conséquent, lorsque l'épaisseur à graver est du même ordre de grandeur que la résolution souhaitée, cette technique devient difficile à mettre en œuvre. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser des procédés de gravure sèche.

En fonction des matériaux utilisés, la gravure humide peut présenter une très bonne sélectivité, tout comme une très mauvaise sélectivité. Ce peut être un avantage dans certains cas, et un inconvénient dans d'autres.

- Gravure sèche

Avantage : cette technique de gravure est anisotrope donc parfaite pour obtenir de haute résolution.

Inconvénients : elle est plus difficile à mettre en œuvre et moins sélective que la gravure humide. Les bombardements endommagent généralement la couche inférieure.

Après l'analyse des différents types de procédé, il est possible de choisir les procédés les plus adaptés à la mise en forme de chaque couche du TFT :

- L'électrode de grille : le « lift off » sera utilisé pour l'électrode de grille afin de ne pas endommager la surface du substrat sur laquelle est fabriqué le TFT. En effet, pour graver l'or, seule l'eau régale (mélange acide chlorhydrique et acide nitrique) peut être utilisée, or les effets de cet acide sur la surface du Kapton n'ont pas été étudiés. Les procédés de gravure sèche sont à éviter car ils endommageront la surface du substrat.
- L'isolant et le semi-conducteur : ces deux couches sont déposées successivement afin d'optimiser la qualité de leur interface. En effet, celle-ci a une forte influence sur les performances électriques du TFT. Ces deux couches seront gravées par voie humide. Le dépôt ALD de l'alumine est réalisé à 110°C. Comme démontré au chapitre II, la pulvérisation cathodique peut atteindre de hautes températures. Par conséquent, le procédé de « lift-off » peut montrer des problèmes de rétention. Ensuite, le ratio entre la surface du semi-conducteur et son épaisseur ne nécessite pas l'utilisation d'une gravure sèche anisotrope. De plus, l'or est insensible aux acides (excepté l'eau régale). Enfin, les parties du substrat exposées à l'acide sont des zones inactives où l'effet sur la surface est moindre. Par conséquent, l'isolant et le semi-conducteur seront gravés par voie humide.
- Les électrodes source et drain : la surface d'IGZO est très sensible aux acides (paragraphe III.2.3), par conséquent, le lift-off est privilégié. Afin d'utiliser un autre procédé une structure plus complexe intégrant une couche d'arrêt pour la gravure serait nécessaire[34].

Le procédé de fabrication est résumé sur la Figure III.3.

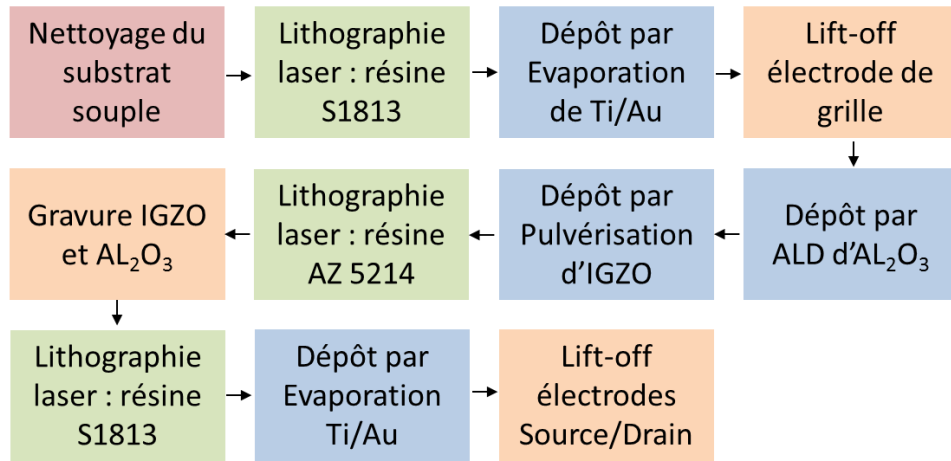


Figure III. 3: Synthèse du procédé de réalisation des TFT avec canal en IGZO sur support souple

Il est à noter qu'à la fin du procédé un recuit de 300°C est réalisé afin d'optimiser les performances électriques du TFT. L'impact de ce recuit sur les caractéristiques du transistor sera étudié dans le paragraphe III.4.2.

III.2.3 Gravure IGZO et Al_2O_3

Les étapes de lithographie ne demandent pas de développement de procédé spécifique, alors que pour la gravure, il est nécessaire de choisir les produits chimiques gravant uniquement les couches souhaitées. Dans le cas présent, il s'agit de graver l'IGZO et l' Al_2O_3 , sans détruire l'électrode d'or ni la couche de résine protectrice. De plus, il est essentiel de connaître la vitesse de gravure afin d'optimiser le temps de traitement et d'éviter de sur-graver la couche.

L' Al_2O_3 et l'IGZO étant deux matériaux transparents, il est facile de mesurer précisément ($\pm 1\text{nm}$) leur épaisseur par ellipsométrie. Par conséquent, il est possible de caractériser facilement la vitesse de gravure de différents produits chimiques sur ces composés. Dans un premier temps deux acides ont été testés, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour chacune des couches. Les résultats sont présentés sur la Figure III.4.

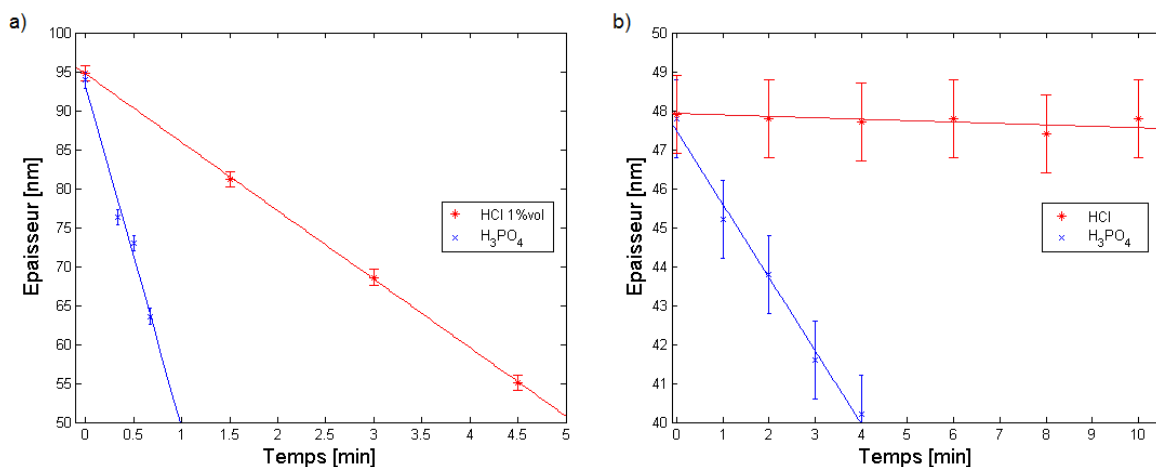


Figure III. 4 : Gravure de a) l'IGZO et b) l' Al_2O_3 par l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique

L'IGZO se grave très rapidement (Figure III.4.a) dans les acides. Afin d'améliorer la précision de mesure, la solution d'HCl a été diluée dans 100 volumes d'eau. Avec cette dilution la

vitesse de gravure est égale à $8,8 \text{ nm.min}^{-1}$. L' H_3PO_4 concentré grave également la couche d'IGZO avec une vitesse importante (43.7 nm.min^{-1}).

La couche d' Al_2O_3 est plus difficile à graver (Figure III.4.b). L' HCl même concentré n'a quasiment aucun effet sur la couche. L'épaisseur gravée est inférieure à 1nm en 10min. Cette variation est inférieure à l'erreur de mesure. Par conséquent, l' HCl peut être utilisé dans le cas d'une gravure sélective de l'IGZO sur une couche d' Al_2O_3 . Cependant, afin d'obtenir un contact électrique avec l'électrode de grille, il est indispensable de graver également l' Al_2O_3 . L'acide phosphorique est éligible pour cette étape. Cependant, le taux de gravure est relativement faible ($1,9 \text{ nm.min}^{-1}$). Afin d'augmenter cette vitesse, il est possible de chauffer l'acide. Cependant, le choix a été fait de réaliser la gravure à température ambiante pour minimiser les risques liés à l'utilisation d'acide.

Il aurait été préférable de trouver un produit chimique capable de graver sélectivement l' Al_2O_3 sans graver l'IGZO pour éviter la sur-gravure de l'IGZO. Dans cette optique l'hydroxyde de sodium (NaOH) avait été envisagé. Cependant, ce produit est connu pour graver les polyimides donc le Kapton. Cette solution pourrait être applicable pour d'autres substrats.

Par conséquent, l'acide phosphorique concentré a été utilisé pour graver les deux oxydes. Au vu des vitesses de gravure des deux couches dans cet acide, le temps total de gravure s'élève à 27min30, 1min30 pour l'IGZO et 26min pour l' Al_2O_3 . Pour un temps de gravure égal à 26min, la sur-gravure latérale de la couche d'IGZO est estimée à $1,2 \mu\text{m}$. La largeur du rectangle d'IGZO étant de $675 \mu\text{m}$, cette sur-gravure est négligeable et ne devrait pas impacter les performances électriques du TFT.

Afin de réaliser l'étape de lithographie et de « lift-off » des électrodes source et drain, il est important de vérifier la stabilité de l'IGZO dans les développeurs utilisés. En effet, ces produits sont généralement basiques, par conséquent, ils peuvent affecter la couche. La mesure d'épaisseur par ellipsométrie spectroscopique est également utilisée pour contrôler l'effet des développeurs. Les deux produits testés sont les développeurs AZ produit par Clariant et MF-26A produit par Shipley. Ces deux produits permettent de développer indifféremment les deux résines. Les résultats sont présentés dans la Figure III.5.

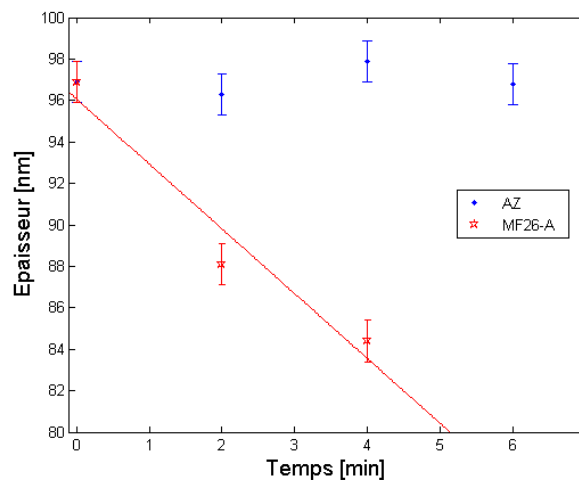


Figure III. 5 : Effet des développeurs sur la couche d'IGZO

La Figure III.5 permet de constater que le développeur MF-26A grave la couche d'IGZO avec une vitesse de 2.3nm.min^{-1} alors que le développeur AZ n'a aucun effet sur l'épaisseur de cette couche. Par conséquent, le second produit chimique a été privilégié pour réaliser le développement lors de la troisième étape de lithographie. Il est à noter que le traitement chimique est inférieur à 30 secondes. Par conséquent, l'épaisseur gravée avec le développeur MF-26A aurait été inférieure à 1,2nm.

III.2.4 Contraintes liées à l'utilisation de support souple

Lors du développement des étapes du procédé, il a été mis en lumière que l'utilisation des supports souples engendre un certain nombre de difficultés supplémentaires.

En effet, les contraintes engendrées par les différentes étapes entraînent une forte déformation du substrat. Cette déformation peut être à l'origine d'effets indésirables, comme par exemple la fissuration de certaines couches, ou encore une mauvaise insolation de la résine de photolithographie.

Les trois causes à l'origine de ces contraintes sont :

- Les traitements thermiques : les matériaux ayant des coefficients d'expansion thermique différents, leur déformation lors du procédé sera différente, ce qui induit des contraintes.
- Les étapes de dépôt : la croissance des films engendre également des contraintes pouvant provoquer la courbure du substrat [132].
- Les traitements chimiques : ces étapes sont les plus agressives pour le substrat. En effet, les solvants peuvent être absorbés par le substrat et induire de fortes déformations. Les courbures les plus fortes sont obtenues après les bains d'acétone pour les étapes de « lift-off ». La gravure acide est moins critique pour le substrat.

Afin de réduire ces effets néfastes, différentes stratégies ont été adoptées. La première consiste à séparer les TFT. En effet, il est préférable d'avoir des îlots de taille modérée plutôt que de laisser les films sur la totalité de la surface du substrat. Ceci permet de réduire la contrainte provoquée par le dépôt. La seconde consiste à choisir un substrat qui présente un faible coefficient d'expansion thermique. Enfin, il est possible d'éliminer les solvants absorbés par le substrat en chauffant ce dernier à des températures modérées. Il serait toutefois préférable de faire évoluer la dernière étape de « lift-off », soit en changeant de solvant, soit en la remplaçant par une étape de gravure.

Afin d'anticiper la courbure engendrée par les dépôts, certaines équipes déposent une couche isolante sur les deux faces du substrat [2].

III.3 Etude des interfaces

III.3.1 Interface Semi-conducteur/Métal

Les matériaux utilisés pour réaliser les électrodes source et drain peuvent être déposés par pulvérisation cathodique ou par évaporation. De plus, pour chaque procédé, différents matériaux sont disponibles. Au CMP, il est possible de déposer de l'aluminium et de l'oxyde de zinc par pulvérisation cathodique. L'aluminium, le titane, l'or et le platine peuvent être déposés par évaporation. Le platine et l'or forment des contacts Schottky avec l'IGZO [86] et ne seront donc

pas utilisés. Le titane s'oxyde très rapidement à l'air libre, par conséquent, ce matériau est recouvert par une couche d'or inoxydable. Cependant, le contact avec le semi-conducteur s'effectue bien par la couche de titane. Le terme de Ti/Au sera utilisé par la suite. Afin de choisir le matériau et le procédé le plus adapté, les performances et la compatibilité des procédés avec l'utilisation de supports souples sont les deux priorités retenues.

Afin de mieux comprendre l'interface isolant métal et ainsi pouvoir réaliser un choix sur des critères objectifs, des dispositifs « transmission line model » (TLM) ont été réalisés et mesurés. Afin d'éviter les problèmes liés à l'utilisation des supports souples, ces dispositifs ont été réalisés sur verre. Cependant, les procédés précédemment présentés (lithographie laser, gravure de l'IGZO, « Lift-off » des électrodes) ont également été utilisés pour réaliser ces dispositifs. Le premier intérêt de cette technique est de vérifier si le contact entre le métal et le semi-conducteur est bien un contact ohmique et d'extraire la résistance de contact. Le motif utilisé pour réaliser ces mesures est présenté sur la Figure III.6. La largeur de la couche d'IGZO est de 500µm et l'espace entre les électrodes augmente progressivement (4µm, 8µm, 16µm, 32µm, 64µm, 128µm). L'épaisseur de la couche d'IGZO est égale à 40nm. Elle a été déposée dans deux conditions différentes : d'une part, sans oxygène, le film présente une faible résistivité et d'autre part, avec 1,3% d'oxygène, la résistivité du film est haute. Dans toutes les configurations testées (haute et basse résistivité), le contact entre l'IGZO et les électrodes est ohmique.

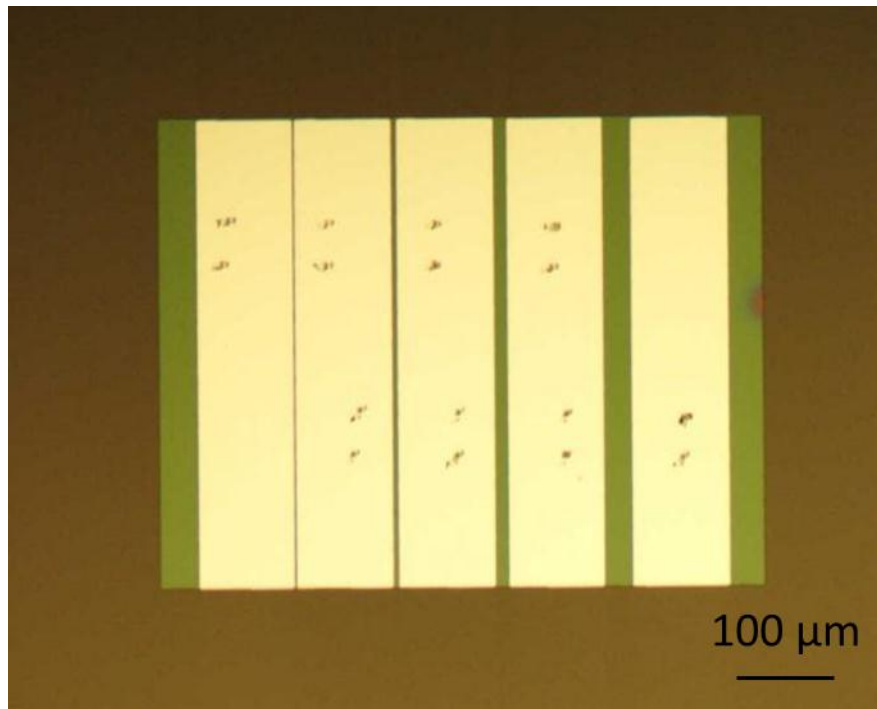


Figure III. 6 : Motif d'une structure TLM

Pour extraire la résistance de contact, il est nécessaire de tracer la résistance mesurée en fonction de la distance inter-électrodes (d). L'équation (III.1) permet d'extraire la résistance de contact [133]:

$$R_T = d \cdot R_{\square} + 2 \cdot R_c \quad (\text{III.1})$$

Où R_T est la résistance mesurée, d la distance inter-électrodes, R_{\square} la résistance carré de la couche et R_C la résistance de contact pour une électrode. Par conséquent, l'ordonnée à l'origine de cette droite permet d'extraire la valeur de la résistance de contact.

La Figure III. 7 illustre la mesure TLM pour le contact avec les électrodes Ti/Au et une couche d'IGZO de faible résistivité. Cette même méthode a été utilisée pour l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO) et l'aluminium sur des films à faible résistivité. Les résistances spécifiques de contact (ρ_C) sont présentées dans le Tableau III.2. La valeur la plus basse est obtenue avec les électrodes en Ti/Au suivie par l'AZO et l'aluminium.

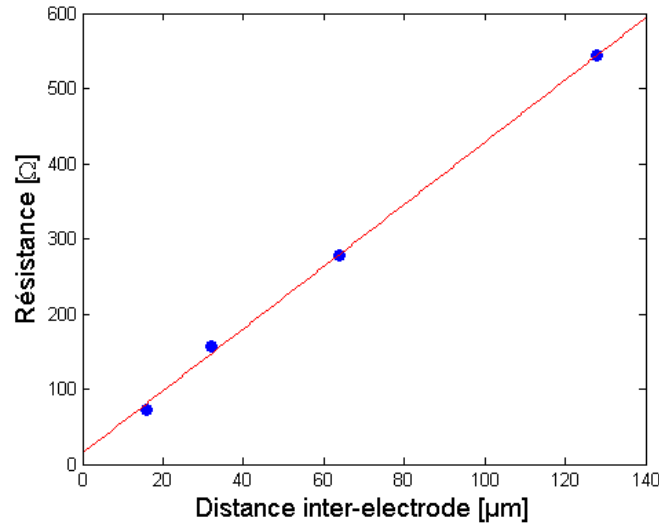


Figure III. 7 : Structure TLM mesurée sur une couche d'IGZO basse résistivité avec des électrodes en Ti/Au

Tableau III. 2 : Résistance spécifique de contact pour différents matériaux

	Ti/Au	AZO	Al
ρ_C ($\Omega.\text{cm}^2$)	$1,3.10^{-4}$	$3,0.10^{-4}$	$6,8.10^{-4}$

Ces mesures ont également été réalisées sur des films d'IGZO ayant une haute résistivité car la résistance de contact peut différer en fonction de la résistivité de la couche[35]. Les mesures TLM avec une couche d'IGZO de forte résistivité sont présentées sur la Figure III.8. Sur ce graphique, la courbe n'est pas linéaire comme prédit par le modèle. Pourtant le contact présente toujours un comportement ohmique. L'hypothèse avancée afin d'expliquer ce phénomène est que la résistance de l'IGZO est plus faible sous et à proximité du contact que dans le canal. Par conséquent, lorsque la longueur de canal est très faible, sa résistivité va être fortement impactée par la présence des électrodes. Lorsque la longueur du canal augmente, l'effet des contacts sur la résistance du canal devient négligeable. Pour appuyer cette hypothèse, les travaux réalisés à l'IMEC sur des diodes Schottky montrent que la concentration en porteurs de charge augmente à proximité du contact ohmique métal/semi-conducteur[134]. Pour les films à basse résistivité, la concentration en porteurs de charge étant très élevée dans la couche, la différence de résistivité proche du contact et dans le canal est négligeable.

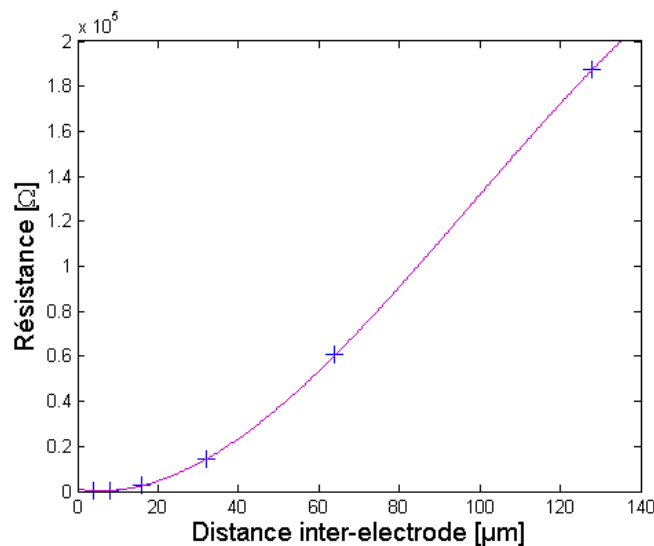


Figure III. 8; TLM sur une couche d'IGZO haute résistivité

Le choix s'est donc porté sur le titane recouvert d'or pour réaliser les contacts S/D. En plus d'avoir la plus basse résistance spécifique de contact, il est déposé par évaporation, ce qui est préférable pour réaliser un « lift-off ». L'AZO est déposé par pulvérisation cathodique sans contrôle de la température ; ce qui pourrait engendrer des problèmes lors de l'étape de « lift-off ».

III.3.2 Interface isolant/semi-conducteur

Afin d'extraire les paramètres du TFT, il est indispensable de connaître les caractéristiques de l'isolant de grille. Les caractérisations électriques de l' Al_2O_3 sont faites sur des structures de métal-isolant-métal (MIM) ; le but étant d'obtenir la permittivité diélectrique de ce matériau ainsi que le courant de fuite et la rigidité diélectrique. Afin d'être le plus proche possible de la structure transistor, les motifs MIM sont réalisés sur kapton. L'épaisseur de la couche d' Al_2O_3 s'élève à 50nm et la largeur de l'électrode inférieure en Ti/Au est égale à 40μm. L'électrode supérieure est réalisée en aluminium pour des raisons économiques. Cependant, sa largeur est du même ordre de grandeur que celle choisie pour le canal du TFT. Pour cette électrode, deux largeurs ont été testées : 60μm et 400μm. Par conséquent, les capacités MIM caractérisées ont des surfaces de 40x60μm² et de 40x400 μm². Ces structures ont été réalisées en utilisant les outils de procédé développés dans le paragraphe III.2.

Courant de fuite

Une caractéristique I-V entre 0 et 2 volts est réalisée pour évaluer le courant de fuite qui circule au travers de la couche d'alumine. La résistivité de cette couche est déterminée à partir cette mesure. La structure MIM et les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure III.9.

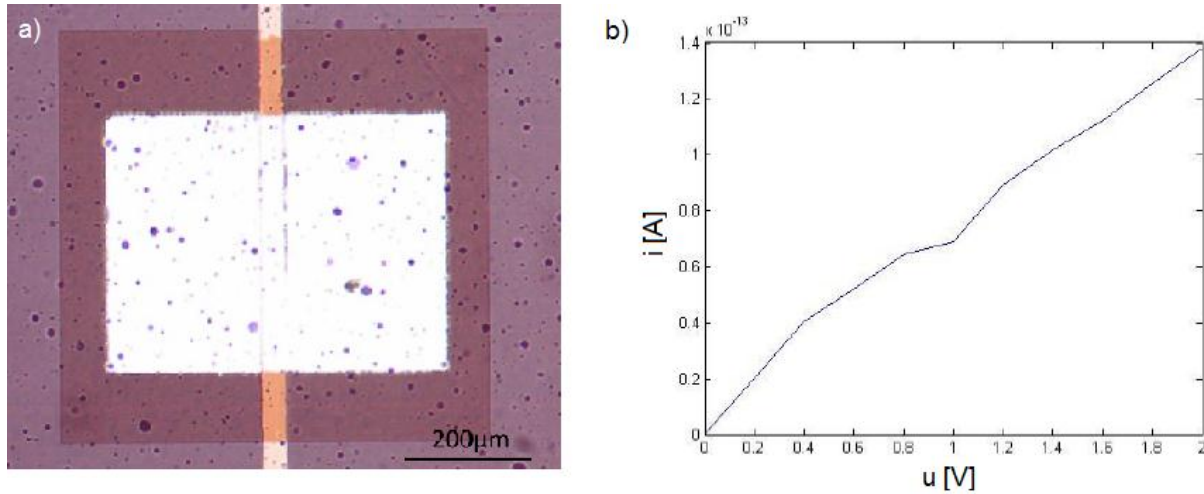


Figure III. 9 : a) Structure MIM b) Courant de fuite de la structure MIM de surface 40x60µm²

Les valeurs de courant mesuré sont particulièrement basses et nécessitent l'utilisation de « Source Measurement Unit » (SMU) ayant une sensibilité de 10^{-15} A. Pour mesurer un tel courant, le temps de mesure est important et par conséquent, le pas entre deux points de mesure a été fixé à 0,2V. La résistance calculée est de $1,4 \cdot 10^{13} \Omega$. La résistance des fils et des électrodes étant de quelques ohms, elle est négligeable vis-à-vis de la résistance de couche d' Al_2O_3 . Par conséquent, il est possible de calculer la résistivité de cette dernière.

La valeur de résistivité calculée pour le film d' Al_2O_3 est de $6,86 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$. La valeur de résistivité théorique d' Al_2O_3 étant d'environ $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, il est possible de conclure que la couche déposée présente de bonnes propriétés isolantes.

Permittivité diélectrique et capacité

Afin de calculer les mobilités des TFT, il est indispensable de connaître la valeur de la permittivité diélectrique (ϵ_r) de la couche déposée. Dans ce but, il est nécessaire de mesurer la capacité des structures réalisées. En effet, pour un condensateur plan, ces deux grandeurs sont liées par l'équation (III.2) :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad (\text{III.2})$$

Où C est la capacité mesurée en F ; ϵ_0 la permittivité du vide en $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$, ϵ_r : la permittivité relative sans unité, S la surface de recouvrement entre les électrodes en m^2 et e l'épaisseur de la couche diélectrique en m.

Afin de déterminer la capacité de ces structures, des mesures dynamiques d'impédance ont été réalisées en appliquant une tension sinusoïdale variant de 10kHz à 100kHz sur les motifs réalisés. Afin d'extraire la valeur de la capacité à partir de l'impédance, un modèle série a été utilisé.

Les résultats obtenus ne montrent aucune variation de la capacité en fonction de la fréquence. Les mesures sur les motifs de $40\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ et $40\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ donnent respectivement des capacités de 2.80pF et 26.0pF. Ainsi l'équation (III.2) permet de calculer la permittivité diélectrique, ce qui donne pour la première structure $\epsilon_r = 6,8$ et pour la seconde $\epsilon_r = 7,3$. La valeur

théorique de cette grandeur est 9.5. Cependant, selon les conditions expérimentales de dépôt, il est possible de trouver des valeurs variant de 7 à 10 [135]. D'autres mesures ont été réalisées dans d'autres conditions expérimentales par la société Encapsulix. La valeur moyenne obtenue de ϵ_r s'élève à 7. Par conséquent, cette valeur semble être associée aux paramètres du procédé de dépôt. Cette valeur sera utilisée pour extraire la mobilité.

Rigidité diélectrique et tension de claquage

Une des grandeurs caractéristique des isolants est la rigidité diélectrique. Il s'agit du champ électrique maximal que le matériau peut supporter avant de claquer. Elle est également appelée champ disruptif. Pour l'obtenir il suffit de diviser la tension à la rupture par l'épaisseur de l'échantillon. Afin d'obtenir cette tension de claquage, le potentiel appliqué à la capacité est augmenté progressivement jusqu'à la rupture de ce composant. Le résultat obtenu est représenté sur la Figure III.10.

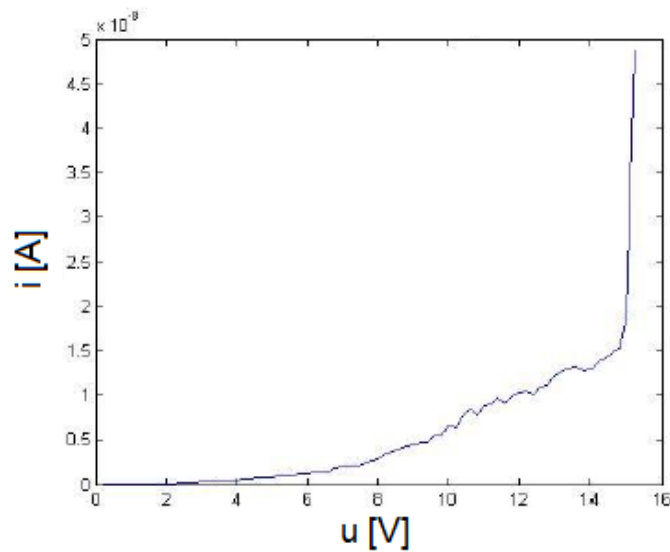


Figure III. 10: Test de rupture électrique

Il est possible de lire sur la Figure III.10 une tension de claquage de 15V. Par conséquent, pour une épaisseur de 50nm la rigidité diélectrique de l' Al_2O_3 est de 3 MV.cm^{-1} . Dans la littérature, une couche d' Al_2O_3 déposé par ALD à 300°C montre une rigidité diélectrique de $6,9 \text{ MV.cm}^{-1}$ [130]. Elle est supérieure à la rigidité de la couche déposée durant ces travaux. Cependant, la température de dépôt utilisée est plus élevée et le substrat non flexible. Il est à noter que la tension de claquage et par conséquent, la rigidité diélectrique sont des grandeurs indépendantes de la surface de la capacité sur laquelle elles sont mesurées.

L'observation des dispositifs détruits montre que la rupture intervient majoritairement au niveau des défauts du dispositif (poussière, oreille). Dans le but d'améliorer la tension de claquage, le nettoyage du substrat semble un point critique. La seconde piste envisagée est l'amélioration du procédé. En effet, la grille étant mise en forme par « lift-off » sans profil casquette, des défauts de type oreille sont visibles sur les bords de cette électrode. Afin d'améliorer ce point il serait nécessaire d'utiliser l'équipement de photolithographie plutôt que celui de lithographie laser ou réaliser la gravure de l'électrode de grille.

En résumé, la couche d' Al_2O_3 déposée par ALD présente une résistivité de $6,86 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, une permittivité diélectrique de 7 et une rigidité diélectrique de $3 \text{ MV} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces valeurs expérimentales sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques. Ceci semble s'expliquer par les conditions expérimentales (substrat, température de dépôt, procédé de fabrication). Cependant, au vu des résultats obtenus, la couche d' Al_2O_3 déposée par ALD semble adaptée à la réalisation de TFT sur Kapton.

III.4 Caractérisation des TFT

Grâce aux étapes précédentes, toutes les conditions ont été réunies pour réaliser les TFT sur support souple. Cette partie traite de la caractérisation des dispositifs réalisés. Afin d'optimiser leur performances, deux points ont été approfondis. Il s'agit de la géométrie du canal et de l'étape de recuit. Pour terminer cette partie, les transistors seront caractérisés sous flexion.

III.4.1 Caractérisation électrique des TFT

Grâce au procédé développé, il a été possible de réaliser des TFT avec canal en IGZO. La Figure III.11 illustre un des transistors obtenus. Ce dernier possède une longueur de canal de $15 \mu\text{m}$ et une largeur de $20 \mu\text{m}$. Cependant, au vu des difficultés rencontrées lors de la fabrication (paragraphe III.2.4), tous les dispositifs ne sont malheureusement pas fonctionnels. Seul 25% des TFT réalisés présente les caractéristiques attendues. Certains sont non fonctionnels à cause de courts-circuits entre la grille et les électrodes source et drain. Ils sont généralement dus à des fissures de la couche isolante. D'autres sont liés aux problèmes de procédé : mauvais alignement des couches, problèmes de « lift off » ou encore mauvais nettoyage du substrat. Une optimisation du procédé est encore nécessaire afin d'améliorer ce taux.

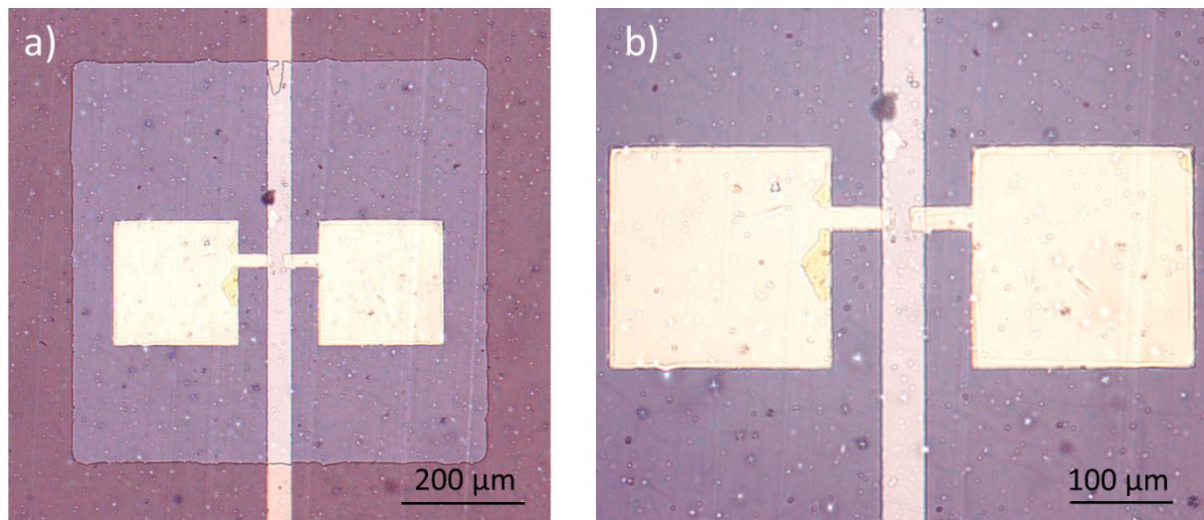


Figure III. 11 : Image au microscope optique d'un TFT avec canal en IGZO ($L=15 \mu\text{m}$ et $W=20 \mu\text{m}$)

Afin d'éviter d'appliquer de fortes tensions qui pourraient provoquer le claquage de l'isolant de grille, les transistors ont été caractérisés dans le domaine linéaire. La tension de drain V_D a été fixée à 1V, la tension de grille V_G varie de -5V à 5V. Ensuite, les différents paramètres des transistors (mobilité, tension de seuil, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ et pente sous le seuil) ont été extraits de la caractéristique de transfert I_D-V_G grâce à un script Matlab.

Les propriétés électriques d'un des transistors sont présentées sur la Figure III.12. La mobilité extraite de cette caractéristique est égale à $7,0 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec de nombreuses valeurs issues de la littérature [2]. De plus, la tension de seuil extrapolée est égale à 2,3V. Le transistor fonctionne en enrichissement ($V_{\text{Th}} > 0$), le canal est créé par la polarisation de la grille. Ceci est cohérent avec les très hautes résistivités mesurées au chapitre II. Cette valeur de tension de seuil va permettre d'utiliser ces transistors avec des tensions de polarisation raisonnables. Le ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ s'élève à 10^7 et permet d'envisager aussi bien des applications de commutateur que la réalisation de circuits de type NMOS. Enfin, la pente sous le seuil SS est égal à $0,17 \text{ V.Déc}^{-1}$, cette valeur est basse ce qui témoigne de la très bonne qualité de l'interface.

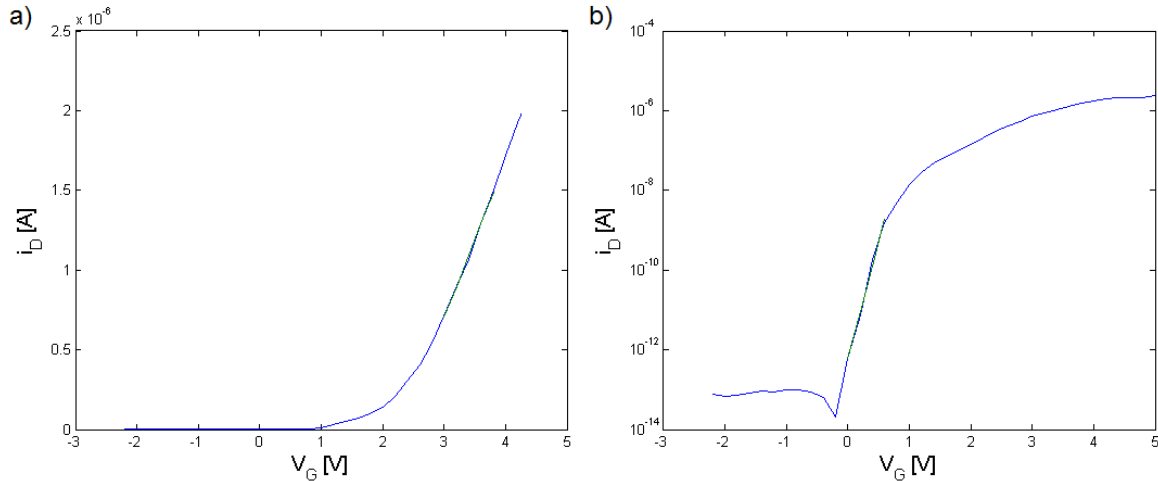


Figure III. 12 : Caractéristique de transfert de TFT à canal IGZO a) en échelle linéaire b) en échelle logarithmique

Dans le but d'optimiser ces performances et de comprendre l'importance du recuit, une étude complémentaire de ce paramètre a été effectuée.

III.4.2 Etude de l'influence du temps de recuit

Pour analyser les effets du recuit, les dispositifs ont été caractérisés, avant recuit, après un recuit d'une heure à 300°C ainsi qu'après une heure et trente minutes de recuit à 300°C . Les résultats sont présentés sur la Figure III.13.

Tout d'abord, il est important de souligner qu'avant recuit, les performances du dispositif sont déjà très intéressantes. En effet, la mobilité s'élève à $1,4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est certes inférieure à celle obtenue après recuit, mais elle est tout de même supérieure à la mobilité du silicium amorphe. ($< 1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$). La tension de seuil et la pente sous le seuil présentent des valeurs égales respectivement à 1,1V et $0,39 \text{ V.Déc}^{-1}$. Seul le ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ est faible et égal à 6.10^4 . Sachant que durant le procédé, le traitement thermique le plus élevé s'effectue à 120°C pendant 60 secondes (recuit d'inversion du procédé de lithographie de la résine AZ5214), le procédé développé est donc compatible avec l'utilisation d'autres substrats plastiques tels que le PEN. De plus, au vu de la faible durée de ce traitement thermique, le PET devrait pouvoir être utilisé. Une étude plus approfondie du procédé de dépôt d'IGZO pourrait très probablement accroître significativement les performances obtenues avant recuit.

Le recuit permet d'améliorer la mobilité qui augmente de 1,4 à $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ après une heure trente à 300°C . L'évolution semble linéaire. Cependant, le faible nombre de points ne permet pas d'être affirmatif. De plus, il est très probable que cette valeur atteigne un palier. Une des raisons généralement évoquées pour expliquer l'augmentation de la mobilité est une diminution des barrières de potentiel.

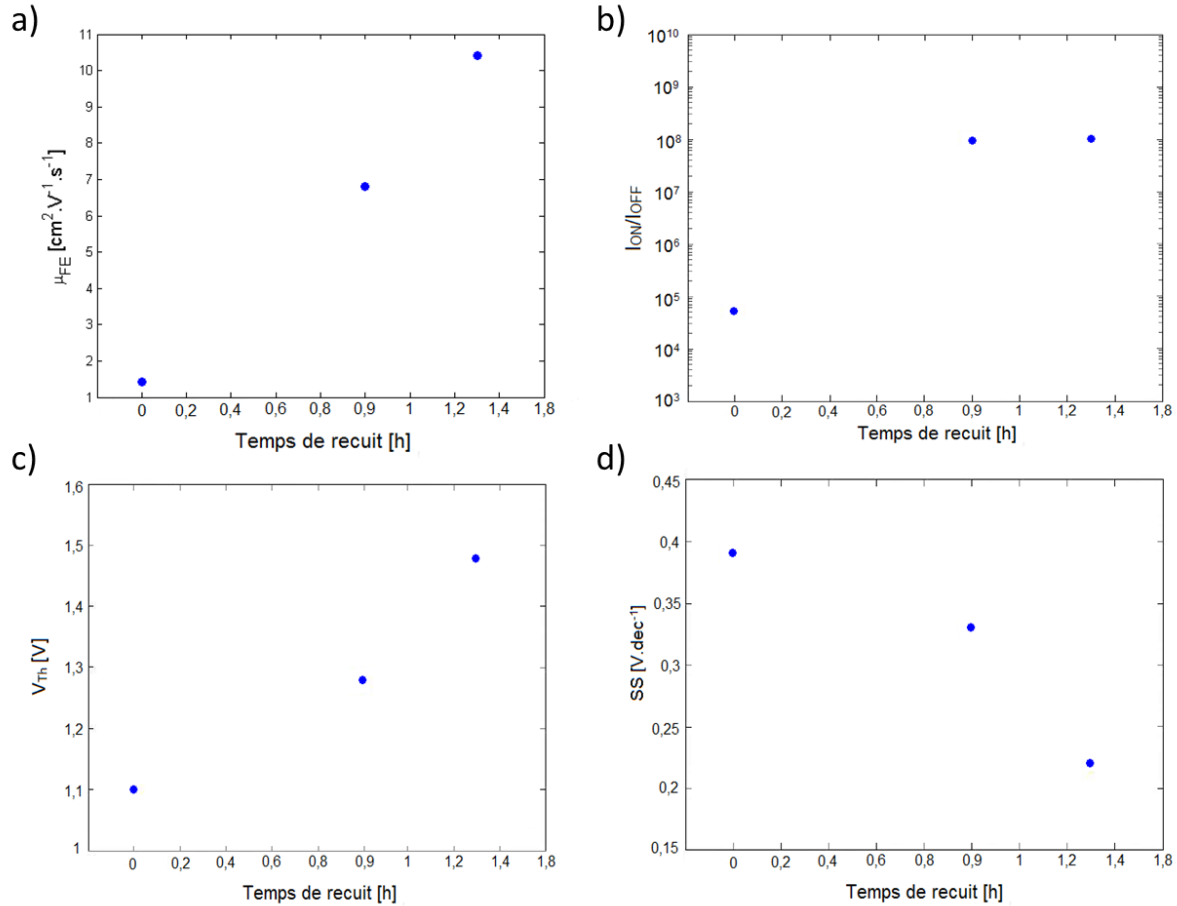


Figure III. 13 : Paramètres des transistors pour différents temps de recuit

Parallèlement, à cette augmentation, la pente sous le seuil est quasiment divisée par deux ($0,39 \text{ V} \cdot \text{Dec}^{-1}$ à $0,22 \text{ V} \cdot \text{Dec}^{-1}$), ceci traduit donc une diminution des défauts à l'interface. Ces défauts pouvant être en partie à l'origine des barrières de potentiel à l'interface isolant semi-conducteur, leur diminution est donc cohérente avec l'augmentation de la mobilité.

L'amélioration des propriétés électriques conduit à une amélioration du rapport I_{on}/I_{off} . Celui-ci atteint 10^8 au bout d'une heure de recuit. Ensuite, la variation n'est plus significative. Le courant I_{ON} est lié à la géométrie du canal, la diminution de la longueur du canal (L) permet d'augmenter sa valeur.

La tension de seuil est le seul paramètre qui se dégrade après recuit. Trois hypothèses peuvent expliquer l'augmentation de la tension de seuil : un accroissement des charges piégées dans l'isolant, une diminution de la concentration en porteurs de charge du semi-conducteur et une augmentation des pièges à l'interface semi-conducteur/isolant. Il est possible d'éliminer la dernière au vu de la diminution de la valeur de la pente sous le seuil.

III.4.3 Caractérisation sous flexion

Un des intérêts majeurs des dispositifs réalisés sur support souple est d'obtenir leur utilisation sous flexion. Il est donc important de caractériser ces derniers sous flexion afin d'estimer leur robustesse. Cependant, le faible nombre de transistors n'a pas permis de réaliser une étude quantitative approfondie. Il s'agit uniquement d'observer l'impact de la flexion sur les TFT, de comprendre les phénomènes mis en jeu et de faire évoluer le procédé afin d'optimiser la robustesse.

Les mesures sous flexion ont été réalisées uniquement en tension (extension du canal) car la courbure est imposée par un demi-cylindre. Par conséquent, la réalisation de mesures électriques est plus aisée sur l'extérieur du demi-cylindre (extension) qu'à l'intérieur (compression).

Afin de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature, il est nécessaire de calculer la déformation engendrée par la flexion en fonction du rayon de courbure imposé. Elle dépend du substrat utilisé ainsi que des couches déposées sur ce dernier[132]. Dans le cas présent, le TFT est directement réalisé sur le substrat, il n'y a aucune couche tampon. Par conséquent, la déformation ε peut être calculée par l'équation (III.3) :

$$\varepsilon = \frac{d}{2R_c} \quad (\text{III.3})$$

Où d est l'épaisseur du substrat et R_c le rayon de courbure appliqué

Deux transistors ont été caractérisés sous flexion, les grandeurs caractéristiques du canal sont $L_1=20\mu\text{m}$ et $W_1=400\mu\text{m}$ pour le premier, $L_2=15\mu\text{m}$ et $W_2=40\mu\text{m}$ pour le second. Ces dispositifs ont été recuits durant une heure trente.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.3.

Le premier transistor (TFT1) a été contraint parallèlement au canal. Il présente de fortes variations de mobilité d'environ $\pm 5\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. En plus de ces variations, une forte augmentation du courant de fuite a été constatée ainsi que l'apparition de fissures dans le canal (Figure III.14). Ces deux derniers phénomènes impactent la mesure de mobilité. Il est néanmoins intéressant de noter que les propriétés de l'IGZO semblent peu affectées. En effet, la tension de seuil du transistor varie très peu en flexion. La contrainte en flexion semble donc dégrader principalement la couche isolante.

Tableau III. 3: Mobilité et tension de seuil pour différents rayons de courbure

R_c (mm)	ε (%)	TFT 1		TFT 2	
		μ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	V_{Th} (V)	μ ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	V_{Th} (V)
15	0,42	10,8	4,2	19,5	4,2
30	0,21	15,6	4,3	20,3	4,2
40	0,16	14,0	4,3	18,9	4,2
50	0,13	6,8	4,3	19,4	3,7
∞	0	10,0	4,2	16,9	3,1

Le transistor (TFT2) a été contraint perpendiculairement au canal. Dans ce cas, l'augmentation du courant de fuite est beaucoup plus faible et les variations de mobilité sont beaucoup moins fortes. La seule variation significative se situe lors de la première flexion. La différence de comportement entre les deux transistors est probablement due à la taille des contacts. Pour le TFT1, la Figure III.14 montre que la fissuration intervient principalement entre la source et le drain.

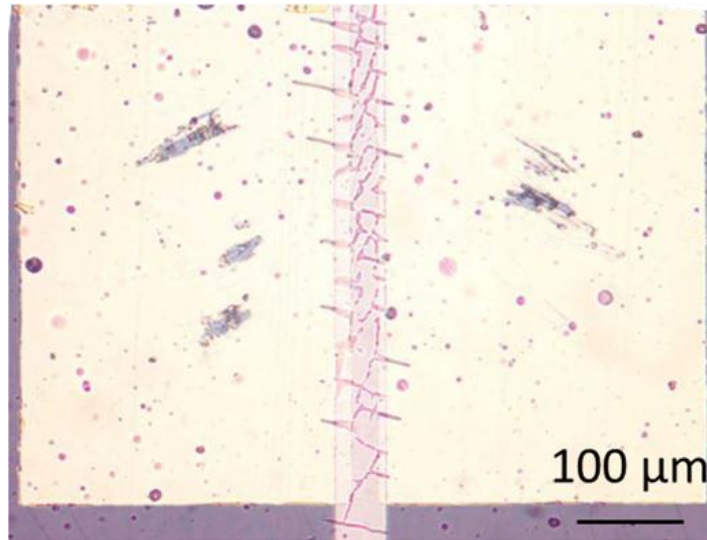


Figure III. 14 ; aspect du TFT après fissuration de la couche isolante

Le principal problème à résoudre est donc la fissuration de la couche d'isolant. Pour cela, plusieurs pistes peuvent être envisagées. La diminution de l'épaisseur du substrat, la déformation étant proportionnelle à l'épaisseur, les contraintes engendrées dans le TFT seront moins importantes. L'encapsulation du TFT par un film d'épaisseur similaire au substrat pourrait permettre d'obtenir un transistor dans la fibre neutre et par conséquent, de minimiser les contraintes. La géométrie du TFT semble aussi très importante dans l'optique d'obtenir des transistors stables sous flexion. Il serait également possible d'envisager des traitements de surface afin d'améliorer l'adhérence de la couche d' Al_2O_3 .

Conclusion de chapitre

L'objectif de ce chapitre était d'établir un procédé permettant de réaliser des TFT sur support souple. Pour cela, certains choix ont été réalisés en fonction de la littérature, comme par exemple la structure et le motif du transistor ainsi que le matériau de grille. Pour ce dernier, l'or a été choisi afin d'optimiser la robustesse des TFT à la flexion. D'autres choix ont été guidés par les outils disponibles au CMP. Notamment, l'isolant de grille en Al_2O_3 qui a été déposé par ALD, en collaboration avec la start-up Encapsulix.

Une fois la structure définie, il a été nécessaire de développer le procédé pour la réaliser. Les différentes étapes de lithographie ont été réalisées par lithographie par écriture laser afin d'avoir une très grande flexibilité. Un procédé spécifique a été défini pour chaque résine utilisée. Pour mettre en forme les électrodes source/drain ainsi que la grille, le procédé de « lift-off » a été préféré pour éviter de causer des dommages irréversibles au substrat et à la couche d'IGZO. Les

films d'IGZO et d' Al_2O_3 , ont, quant à eux, été gravés par l'acide phosphorique. La vitesse de gravure a pu être déterminée à partir des mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie spectroscopique.

Le choix du matériau le plus adapté à la réalisation des contacts source/drain a été fait en déterminant la résistance spécifique de contact grâce à des motifs TLM. Sur des couches d'IGZO à basse résistivité, les meilleurs résultats sont obtenus avec le titane. Cependant, ce matériau s'oxydant très facilement, il est nécessaire d'ajouter une couche d'or inoxydable pour le protéger. Les mesures TLM réalisées sur des films d'IGZO à haute résistivité donnent des résultats différents de ceux prédits par le modèle TLM. Ceci pourraient être expliqués par la variation de concentration en porteurs de charge sous et à proximité du contact. Ensuite, les différentes propriétés électriques de l'isolant ont été déterminées. La permittivité diélectrique relative est égale à 7, la résistivité de la couche à $6,9 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ et la rigidité diélectrique à $3 \text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ces valeurs sont légèrement inférieures à l'état de l'art, mais suffisantes pour réaliser des TFT.

Une fois ces étapes accomplies, la caractérisation électrique des TFT a permis de valider le procédé. Les mesures réalisées sur ces transistors montrent des mobilités de l'ordre de $7 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une tension de seuil de 2,3V. Afin d'optimiser le procédé, l'effet du temps de recuit a été étudié. Un temps de recuit d'une heure trente à 300°C permet une augmentation de la mobilité jusqu'à $10 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est également intéressant de constater que, sans recuit en fin de procédé, la mobilité est supérieure à celle obtenue en utilisant du silicium amorphe ($1,4 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ; ce qui permet d'envisager la réalisation de transistors IGZO sur des supports souples « bas coût ». Un des problèmes encore non résolus est la stabilité des transistors sous flexion. Ces derniers montrent de fortes variations de mobilité lors du stress mécanique. La couche isolante semble être un des points faibles. La modification du motif du transistor pourrait minimiser ce problème.

Chapitre IV : Dépôt et caractérisation de films minces d'IGZO par impression jet d'encre

Introduction

Un des axes de recherche principaux du département PS2 est l'électronique imprimée [136], [137] et en particulier l'impression jet d'encre. A l'échelle industrielle, le domaine de l'électronique imprimée est actuellement dominé par la sérigraphie[138]. A ce jour, l'impression jet d'encre est encore à l'état embryonnaire de son développement. Cependant, elle présente plusieurs avantages [138] qui ouvrent des perspectives intéressantes et devraient permettre son implantation industrielle en complément de la sérigraphie. Ces points forts sont notamment :

- Un faible coût du dépôt en comparaison aux techniques classiques (dépôt sous vide et photolithographie). Ce point est commun à toutes les techniques de dépôt pour l'électronique imprimée. Il est à noter que le coût total est composé d'une part, du coût énergétique du dépôt, d'autre part, du nombre d'étapes de procédé.
- Une bonne résolution : parmi toutes les techniques d'électronique imprimée, le jet d'encre est l'une de celles présentant les meilleurs résultats sur ce point. Celle-ci a encore une marge de progression, qui doit être accompagnée par le développement de nouveaux outils d'impression à l'image de l'amélioration des résolutions en photolithographie.
- Une faible consommation contrôlée de matière : l'encre est déposée uniquement à la demande, c'est une méthode dite additive. Par conséquent, il n'y a pas de perte de matière. Plus l'encre à imprimer sera chère, plus la valeur ajoutée sera forte.
- Une méthode sans contact qui n'endommage pas le substrat. Il est donc envisageable d'utiliser tout type de matériaux et de formes.
- Une très grande souplesse : cette méthode ne requiert pas l'utilisation de masques. Par conséquent, il est possible de modifier facilement le motif à imprimer et ainsi développer rapidement des prototypes. D'autre part, cela permet une personnalisation infinie, sans contrainte ni sur les formes ni sur le prix. Le coût du masque étant supprimé, il est envisageable de réaliser de petites séries, voire des impressions uniques personnalisées. Ces atouts pourraient ouvrir l'électronique imprimée jet d'encre à un large public, à l'image des imprimantes 3D.

L'impression jet d'encre pourrait donc être particulièrement indiquée pour réaliser la couche semi-conductrice d'un transistor en couches minces. En particulier, dans le cas de l'IGZO, les trois premiers points cités semblent opportuns :

- Actuellement ce matériau est déposé par pulvérisation cathodique nécessitant un vide secondaire. De plus, il a été démontré que cette méthode pouvait engendrer des non-uniformités. Enfin, cette technique nécessite une étape de photolithographie afin de délimiter les TFT les uns des autres. L'électronique imprimée pourrait permettre d'obtenir des dépôts répétables sur grande surface avec un faible coût énergétique et sans photolithographie.
- Les performances des TFT sont liées à leurs propriétés géométriques, par conséquent, il est important de contrôler la résolution des impressions.
- L'indium et le gallium sont des matériaux rares et par conséquent chers. Une méthode additive, sans perte de matière est donc un atout pour le dépôt d'IGZO.

- L'interface isolant/semi-conducteur étant un des points critiques du TFT, le dépôt sans contact semble être un atout supplémentaire.

Par conséquent, l'impression jet d'encre du matériau semi-conducteur IGZO semble donc tout à fait adaptée. Ce chapitre aura pour but de répondre à deux questions. Comment réaliser des films d'IGZO imprimé ? Quelles sont les différences entre les caractéristiques des films imprimés et des films déposés par pulvérisation cathodique ?

Afin de répondre à ces questions, il est important de comprendre la technique d'impression. Ensuite, il est nécessaire de formuler une encre et d'étudier le procédé de dépôt (impression et formation du film). Pour finir il faut caractériser les films obtenus.

IV.1 Présentation de l'impression jet d'encre

IV.1.1 Présentation de l'électronique imprimée par jet d'encre

Pour bien comprendre la démarche à adopter pour imprimer les films d'IGZO, il est nécessaire de s'attarder sur la technique d'impression jet d'encre pour identifier les points importants.

Comme cité précédemment, il existe plusieurs méthodes d'impression pour l'électronique imprimée. Notamment l'impression jet d'encre et la sérigraphie, mais aussi la flexographie, l'héliogravure, le « slot die coating »... Ce chapitre utilise uniquement l'impression jet d'encre, c'est donc la seule technique qui sera présentée.

Dans le cas du jet d'encre, deux technologies ont été développées, d'une part, la goutte à la demande (DoD : « Drop on Demand ») et d'autre part, le jet continu (CIJ : Continuous InkJet). Pour la première, les gouttes sont éjectées uniquement lorsque la réalisation du motif à imprimer l'impose. Pour la seconde, le jet est continu. Dans ce cas les gouttes sont déviées pour être ensuite récupérées et recyclées. Dans le cas de l'électronique imprimée, le DoD a été largement adopté par les équipementiers, car ce procédé induit moins de perte de matière. De plus, il est plus adaptable aux encres en développement et ayant une faible stabilité[137].

La Figure IV.1 illustre le fonctionnement d'une buse d'impression. Celle-ci est composée d'une cavité contenant l'encre, d'un orifice permettant de l'éjecter et d'un transducteur permettant de contrôler l'éjection. Ce dernier est contrôlé par une impulsion de tension appelée « forme d'onde ». Le transducteur peut être soit un élément chauffant, soit un élément piézoélectrique. L'encre est éjectée par une augmentation de la pression dans la cavité :

- Dans le cas de l'élément chauffant, l'augmentation de pression est due à la sublimation de l'encre.
- Dans le cas de l'élément piézoélectrique, elle est induite par la diminution du volume de la cavité.

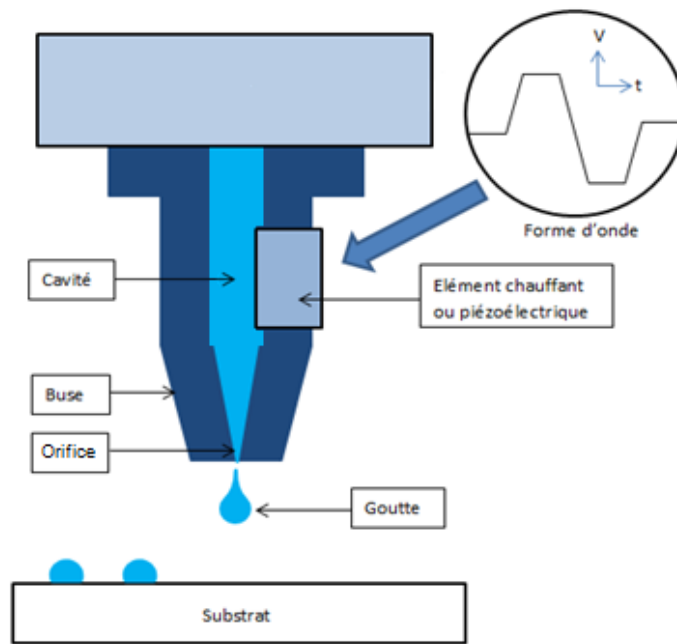


Figure IV. 1 : Buse d'imprimante par jet d'encre DoD

Il est important de s'attarder sur la forme d'onde appliquée. Comme illustré dans la Figure IV.1, elle peut être décomposée en cinq parties :

- Une augmentation progressive, provoquant l'expansion du fluide et ainsi l'éjection de l'encre.
- Un palier haut, permettant la propagation de l'onde dans le liquide.
- Une diminution progressive, causant la compression du fluide. Ceci permet de « couper » la goutte.
- Un palier bas, ayant le même objectif que le palier haut.
- Un retour à la normale progressif.

Cette forme d'onde est particulièrement importante car elle va impacter les propriétés de la goutte, notamment son volume et sa forme. En effet les gouttes présentent généralement une queue de goutte plus ou moins importante. L'impulsion a une influence sur la longueur de cette queue. Il est important de la minimiser car elle peut engendrer des gouttes parasites.

IV.1.2 Présentation de l'imprimante utilisée

Toutes les impressions ont été réalisées avec une imprimante Dimatix 2800 (Figure IV.2.a). Les cartouches (Figure IV.2.b) sont constituées de 16 buses utilisant un dispositif piézoélectrique. Celle-ci sont espacées de 254 μm et ont un diamètre de 21,5 μm . Par conséquent, les gouttes étant issues de ces buses ont un volume d'environ 10pL.

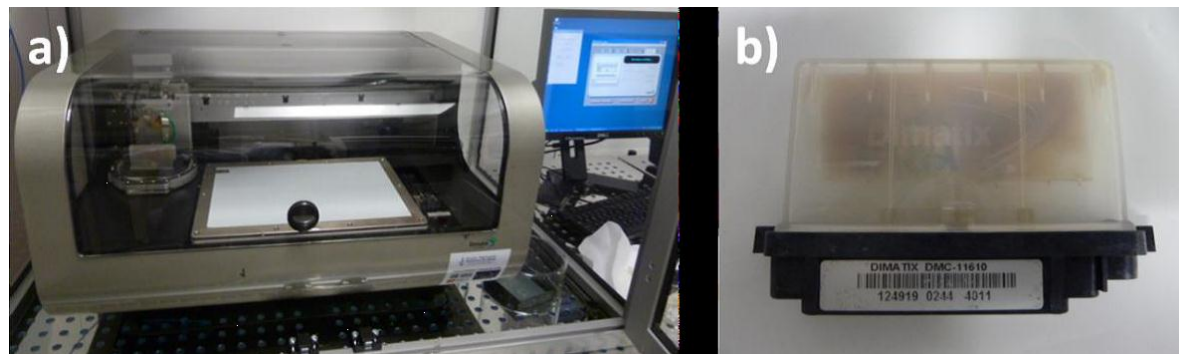


Figure IV. 2: a) Dimatix 2800 b) Cartouche d'impression pour Dimatix 2800

IV.2 Formulation et impression d'une encre d'IGZO

La réalisation d'un film imprimé requiert l'optimisation de nombreux paramètres. En plus de la forme d'onde, il est possible de régler : la température du substrat et des buses, la distance entre chaque goutte, le type de motifs. De plus, l'encre utilisée doit avoir des propriétés adaptées à l'imprimante utilisée pour être éjectée et compatible avec le substrat utilisé pour obtenir une bonne mouillabilité. Enfin, les post-traitements (séchage et recuit) doivent être étudiés afin d'obtenir les meilleures performances possibles. Tous ces points vont être discutés dans cette partie.

IV.2.1 Caractéristiques de l'encre

Avant de commencer la formulation de l'encre, il est indispensable de se référer aux données du constructeur afin de connaître les spécifications de l'encre requises pour obtenir une bonne jetabilité. Pour Dimatix 2800, les spécifications sont présentées dans le Tableau IV.1 :

Tableau IV. 1 : Propriétés physico-chimique nécessaires à la jetabilité des encres sur Dimatix 2800. Inspiré par [137]

Propriétés de l'encre	Domaine de jetabilité	Impact sur la jetabilité et sur les propriétés
Viscosité (mPa.s)	6-20	Définit la forme et le volume de la goutte > 30 mPa.s : goutte difficile à éjecter < 4 mPa. : gouttes satellites et impression continue
Tension Superficielle (mN/m)	25-40	Définit la vitesse de la queue et la rupture de la goutte ainsi que la formation de gouttes satellites
Masse Volumique (g.cm⁻³)	-	Une plus grande densité nécessite une forme d'onde plus longue et influence la tension superficielle
Température d'évaporation (°C)	Suffisamment haute pour ne pas s'évaporer directement à l'éjection	Peut provoquer le bouchage des buses et la répétabilité des éjections

Parmi toutes ces propriétés, la viscosité est particulièrement importante car si elle n'a pas été soigneusement ajustée, l'encre ne sera pas imprimable. Ce point sera discuté dans le paragraphe IV.2.2.

IV.2.1.1 Etat de l'art des AOS déposés par jet d'encre

Le chapitre I présente les premiers résultats d'AOS déposés en voie liquide, et notamment en jet d'encre. Ces publications présentent des résultats très encourageants. Les mobilités peuvent atteindre $90 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [98][139]. Pour l'IGZO déposé par jet d'encre, une étude plus approfondie de l'état de l'art montre des mobilités pouvant varier de $0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [140] à $25,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [141].

En ce qui concerne la composition des encres, deux types de solutions sont utilisables. D'une part, des solutions de précurseurs métalliques [139][140] et d'autre part, des suspensions de nano-objets (nanoparticules [142] ou nanofils[143]). Au vu des différentes publications, il ressort que les solutions de précurseurs métalliques obtiennent de bonnes mobilités, et sont plus faciles à formuler. Cependant, elles nécessitent généralement des recuits plus élevés. Les suspensions de nanoparticules obtiennent également des résultats corrects et généralement à plus basse température, mais la chimie pour les obtenir et les stabiliser sous forme de suspension est plus complexe. De plus, les nanoparticules étant généralement cristallisées, les films obtenus sont nanocristallins. Enfin, les nano-objets, ayant tendance à former des agrégats, engendrent régulièrement l'obstruction des buses d'impression.

Pour la suite de l'étude, le choix s'est donc orienté vers l'utilisation de précurseurs métalliques pour les raisons principales suivantes : mobilité, facilité de préparation et structure amorphe.

Il est à noter que la société allemande Evonik propose des encres commerciales d'IGZO basées sur les précurseurs métalliques via leur gamme de produit iXsenic.

IV.2.1.2 Les précurseurs

Les précurseurs métalliques utilisés sont des sels. Les sels sont composés d'anions et de cations, mais sont globalement neutres. Dans notre cas le cation est le métal (In^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+}). L'anion, quant à lui, peut se présenter sous différentes formes (minéral, organique, monoatomique, poly-atomique...). Par exemple l'ion chlorure (Cl^-) qui est minéral et monoatomique et ou encore l'acétate (CH_3COO^-) qui est organique et poly-atomique. Dans les cas illustrés, pour conserver la neutralité, il faut deux acétates ou deux chlorures pour un ion de zinc et trois de chaque pour le gallium ou l'indium. Lorsqu'ils sont solides, ces composés sont généralement sous forme de poudre et présentent une structure cristalline. Il est à noter que ces matériaux sont généralement très hygroscopiques, il est donc préférable de les conserver dans une atmosphère neutre.

Les sels les plus fréquemment utilisés pour déposer de l'IGZO en voie liquide sont les chlorures (chlorure d'indium(III) : $\text{In}(\text{Cl})_3$, chlorure de gallium(III) : $\text{Ga}(\text{Cl})_3$, chlorure de zinc(II) : $\text{Zn}(\text{Cl})_2$), les acétates [144] (acétate d'indium(III) : $\text{In}(\text{COO})_3$, acétate de gallium(III) : $\text{Ga}(\text{COO})_3$, acétate de zinc(II) : $\text{Zn}(\text{COO})_2$) et les nitrates [145] (nitrate d'indium(III) : $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, nitrate de gallium(III) : $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, nitrate de zinc(II) : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

Certains groupes mélangent différents types de précurseurs (acétate, chlorure...). Cependant, dans ce manuscrit le choix s'est porté vers l'utilisation des chlorures pour tous les métaux, afin de limiter la nature des contaminants éventuels. De plus, pour caractériser les films, une analyse dispersive en énergie (EDX) sera réalisée. Cette technique de caractérisation permet de vérifier la présence de l'anion dans le film. A l'aide de cette technique d'analyse, il est beaucoup plus facile de mettre en évidence la présence de chlore que de carbone ou d'azote.

IV.2.1.3 Les solvants

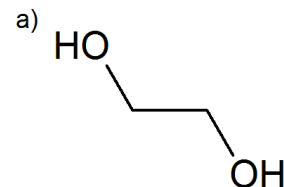
Pour être éligible comme liquide vecteur dans l'encre d'IGZO, un solvant doit présenter trois caractéristiques principales :

- Il doit être capable de dissoudre les précurseurs métalliques. Ces sels sont formés de liaisons ioniques, celles-ci sont aisément dissociées par les solvants polaires. En effet, les moments dipolaires des molécules des solvants polaires sont capables de stabiliser les ions en solution.
- Il doit avoir une viscosité adaptée à l'impression. Bien que l'addition d'une charge solide vienne modifier la viscosité de la solution, le solvant reste un des facteurs déterminants pour la viscosité finale de l'encre. Celle-ci doit être comprise entre 6 et 20 mPa.s.
- Son point d'ébullition ne doit être ni trop bas, ni trop haut. Si celui-ci est trop bas, l'encre risque d'être difficilement imprimable et de présenter un fort effet « coffee ring » (définition dans le paragraphe IV.3.1.1) ; si celui-ci est trop haut un recuit du film à haute température sera nécessaire.

Pour répondre à tous ces critères et au vu de la littérature, une stratégie intéressante consiste à utiliser un mélange de deux solvants. En faisant varier le ratio entre ces deux liquides, il sera possible d'ajuster la viscosité de l'encre pour qu'elle corresponde aux spécifications de l'équipement d'impression.

La littérature présente plusieurs mélanges éligibles pour des utilisations dans les encres IGZO. D'une part, le mélange éthylène glycol et acétonitrile[146], d'autre part, le mélange 2-méthoxyéthanol et éthanolamine[140]. L'argument retenu pour le choix du mélange est la toxicité. En effet, le 2- méthoxyéthanol est classé CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique), il engendre des problèmes reprotoxiques, son utilisation a donc été évitée. Par conséquent, le choix s'est porté sur le mélange éthylène glycol et acétonitrile.

L'éthylène glycol (Figure IV.3.a) est un solvant polaire. Cette propriété lui est conférée par les deux fonctions alcools situés à ses extrémités. Sa formule brute est $C_4H_{10}O_3$. A température ambiante, sa viscosité est de 16,06 mPa.s et sa tension superficielle de 47,7mN/m. Sa température d'ébullition est de 197,5°C.



L'acétonitrile (Figure IV.3.b) est également polaire, grâce à la présence de la fonction cyanure ($C\equiv N$). A température ambiante sa viscosité est de 0,345 mPa.s et sa tension de surface 29,29 mN/m.

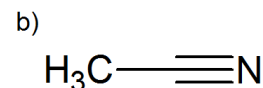


Figure IV. 3: a) Ethylène Glycol b) Acétonitrile

Sa température d'ébullition 81,6°C.

Pour comparaison, l'eau est également polaire. Sa viscosité est de 1mPa.s, sa tension de surface 72,8mN/m à température ambiante et sa température d'ébullition est de 100°C.

Par rapport aux données constructeur pour l'imprimante Dimatix 2800, l'éthylène glycol a une viscosité dans la gamme requise, mais est proche de la fourchette haute (6 mPa.s $< \eta(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3) = 16,06 \text{ mPa.s} < 20 \text{ mPa.s}$), alors que l'acétonitrile a une viscosité trop faible ($\eta(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}) = 0,345 \text{ mPa.s} < 6 \text{ mPa.s}$).

Dans le cas de la tension de surface, c'est l'acétonitrile qui est dans la gamme donnée par le constructeur ($25 \text{ mN/m} < \gamma(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}) = 29,29 \text{ mN/m} < 40 \text{ mN/m}$). L'éthylène glycol a une tension de surface trop élevée ($40 \text{ mN/m} < \gamma(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}) = 47,7 \text{ mN/m}$).

Un mélange adapté de ces deux solvants doit donc permettre d'obtenir à la fois une viscosité et une tension de surface adaptées à l'imprimante Dimatix 2800. Cette étape est présentée dans le paragraphe IV.2.

L'utilisation de l'eau n'aurait pas été possible car un mélange avec l'éthylène glycol aurait donné une tension de surface trop élevée, et celui avec l'acétonitrile une viscosité trop basse. Cependant, l'eau est fortement polaire et possède une température d'ébullition adaptée à l'impression. Dans l'optique d'obtenir une encre peu onéreuse, respectueuse de l'environnement et non toxique, l'utilisation de l'eau comme solvant semblerait idéale.

IV.2.2 Formulation de l'encre

La détermination d'une formulation adaptée pour l'encre d'IGZO a été effectuée en deux temps. D'abord, l'étude des propriétés du mélange éthylène glycol/acétonitrile et ensuite, l'étude de l'effet des précurseurs sur ce mélange de solvant.

IV.2.2.1 Ratio des solvants

Comme cela vient d'être signalé, il est nécessaire de caractériser la viscosité et la tension superficielle du mélange acétonitrile (Ace) et éthylène glycol (EG) en fonction de leur ratio volumique. Les résultats seront présentés en fonction du pourcentage d'éthylène glycol par rapport au volume total ($\% \frac{V_{EG}}{V_{EG} + V_{Ace}}$).

Mesure de la viscosité

Le principe de cette mesure est de caractériser la résistance de l'encre au cisaillement entre deux plaques proches l'une de l'autre. La caractérisation des encres a été réalisée dans un viscosimètre Brookfield DV 1+. Il s'agit d'un système de deux cylindres concentriques composés d'un cylindre rotatif et d'une cellule de petit volume immobile et isotherme[147]. Les mesures de viscosité des encres ont été effectuées à une vitesse de rotation identique et à température ambiante afin de se placer dans les conditions proches de l'impression. Cependant, il est à noter que les taux de cisaillement atteints durant l'impression sont largement supérieurs à ceux

accessibles avec le viscosimètre Brookfield. Si le fluide n'est ni rhéofluidifiant, ni rhéoépaississant la viscosité est la même quel que soit le taux de cisaillement.

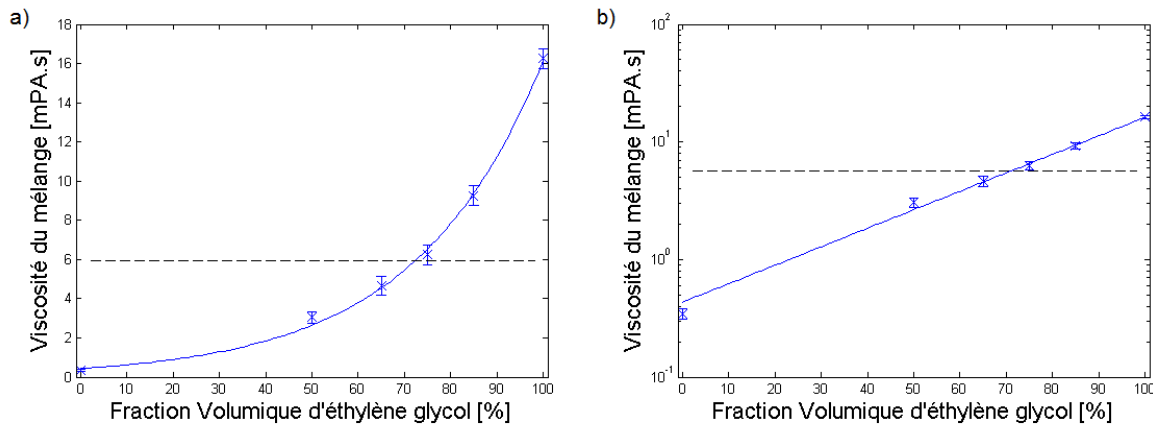


Figure IV. 4 : Viscosité du mélange en fonction de la fraction volumique a) en échelle linéaire b) en échelle logarithmique

L'évolution de la viscosité en fonction du pourcentage d'éthylène glycol est tracée sur la Figure IV.4.a. Tout d'abord, il est à noter que les viscosités des produits bruts sont très proches des valeurs théoriques, la viscosité mesurée de l'éthylène glycol est 16,25 mPa.s alors que celle de l'acétonitrile est de 0,345 mPa.s. La courbe de mélange présente une évolution exponentielle. Cette tendance a été modélisée par Bloomfield et Dewan [148] en utilisant la théorie des volumes libres. Ils démontrent que la viscosité η d'un mélange peut être calculée en première approximation grâce à l'équation (IV.1) :

$$\ln \eta = X_1 \ln \eta_1 + X_2 \ln \eta_2 \quad (IV.1)$$

Avec X_1 et X_2 les fractions de chaque composant (à noter que $X_2=1-X_1$) et η_1 et η_2 leur viscosité. Cette formule implique que le logarithme de la viscosité présente une relation linéaire avec la fraction d'un composant.

Pour être imprimable, le mélange doit avoir une viscosité supérieure à 6 mPa.s. Sur la Figure IV.4 cette limite est représentée par la ligne horizontale. Celle-ci permet donc de lire que la fraction volumique d'éthylène glycol doit être entre 70 et 100% afin d'obtenir un mélange imprimable.

Mesure de la tension de surface

Après avoir mesuré la viscosité du mélange de solvant, il est nécessaire de caractériser sa tension superficielle. Pour ce faire, la méthode de la goutte pendante a été utilisée.

Cette technique est une méthode couramment utilisée. Elle demande une faible quantité de liquide et permet de mesurer rapidement une valeur relativement précise de la tension superficielle. Pour réaliser cette mesure, il est d'abord nécessaire d'égaliser la gravité et les effets de capillarité (i.e : juste avant la chute de la goutte). Ensuite, une étude du profil de la goutte est réalisée grâce à des mesures optiques. Enfin, la tension superficielle est calculée en connaissant la différence de masse volumique entre le liquide et le milieu externe (dans le cas présent : l'air $\rho=1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$).

Pour effectuer cette mesure, il est donc nécessaire de connaître la masse volumique de la solution à mesurer. Cette valeur a été obtenue expérimentalement pour chacun des mélanges, en réalisant la moyenne sur cinq mesures du poids de 10cm³ de solution. Les résultats obtenus pour la masse volumique sont présentés sur la Figure IV.5.a, ils montrent une évolution linéaire de la masse volumique de la solution en fonction de la fraction volumique d'éthylène glycol.

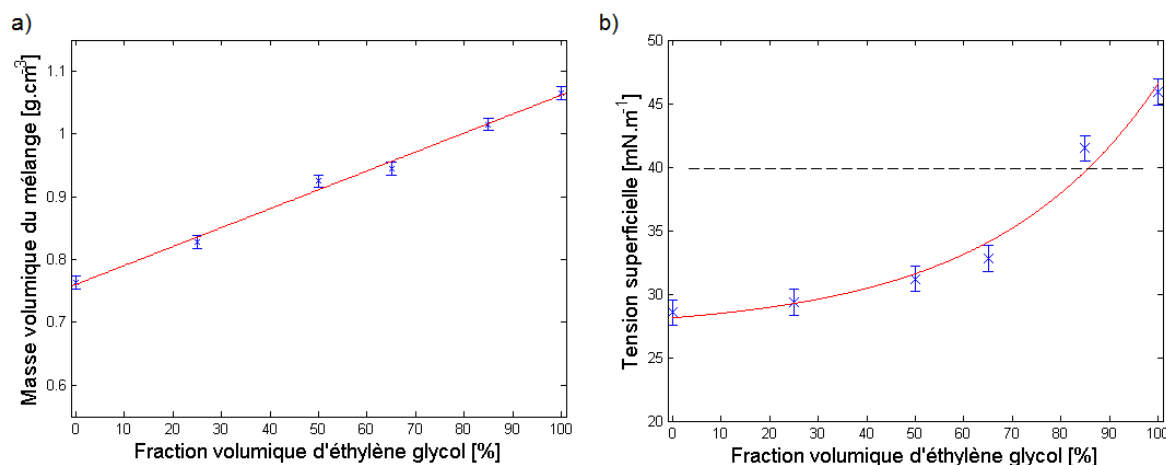


Figure IV. 5: a) masse volumique b) Tension superficielle du mélange en fonction de la fraction molaire d'éthylène glycol

Les résultats obtenus pour la tension superficielle sont tracés dans la Figure IV.5.b. Ils ne présentent ni une évolution linéaire, ni exponentielle. La courbe passant par les différents points est tracée uniquement pour faciliter la lecture du graphique. Pour la tension superficielle des mélanges, il n'existe pas de méthode de calcul prédictive[149].

Pour être imprimable, le mélange doit avoir une tension superficielle inférieure à 40mN.m⁻¹. Cette valeur est représentée sur la Figure IV.4.b par le trait horizontal. Par conséquent, le mélange doit avoir une fraction volumique d'éthylène glycol inférieure à 80%. Au vu des résultats obtenus grâce aux mesures de viscosité le mélange doit avoir une fraction volumique d'éthylène glycol située dans la gamme 70-80%.

IV.2.2.2 Effet des précurseurs métalliques

Avant de choisir le ratio adapté à la formulation de l'encre IGZO, il est nécessaire de vérifier l'effet de l'ajout de précurseurs métalliques sur les propriétés du mélange. Notamment, si l'encre est toujours dans les gammes de jetabilité après l'ajout de ces composés. Pour ce faire, la viscosité et la tension superficielle du mélange à 70% d'éthylène glycol ont été mesurées pour des concentrations en précurseurs métalliques variant de 0 à 1mol.L⁻¹. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la Figure IV.6.

La Figure IV.6.a montre que l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en précurseurs est linéaire. Pour le ratio 70/30, la viscosité ne descend jamais en dessous de la valeur minimale de viscosité pour la jetabilité 6mPa.s (trait horizontal). De plus, en extrapolant la droite obtenue, il est possible d'estimer une valeur de la concentration pour la borne supérieure de la viscosité. Si l'évolution reste linéaire la concentration maximale est de 4,9 mol.L⁻¹.

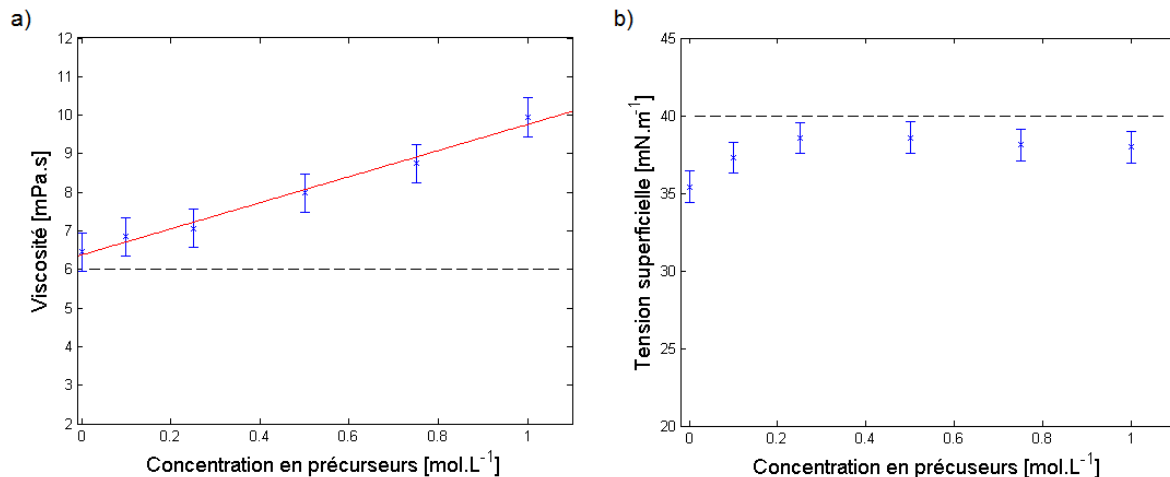


Figure IV. 6 : a) Viscosité et b) tension superficielle de l'encre en fonction de la concentration en précurseurs métalliques

La Figure IV.6.b quant à elle, présente l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en précurseurs. La variation est beaucoup moins marquée que pour la viscosité, deux pentes semblent perceptibles. Il est possible de constater dans un premier temps une augmentation de la tension superficielle entre 0 et 0,3 mol.L⁻¹, et dans un second temps une stabilisation autour d'un palier. Cependant, la variation totale est relativement faible, elle est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure. De plus, la tension superficielle ne franchit jamais la barre de tension superficielle maximale pour l'impression de 40 mN.m⁻¹ (trait horizontal).

IV.2.2.3 Formulation retenue

Au vu de l'évolution de la viscosité et de la tension superficielle en fonction de la concentration en précurseurs métalliques, il paraît plus judicieux de se placer dans la fourchette basse de la gamme 70-80% d'éthylène glycol précédemment définie car les précurseurs entraînent une augmentation de ces deux valeurs. Le choix s'est donc arrêté sur un ratio de 70% d'éthylène glycol pour 30% d'acétonitrile. De plus, il est possible de constater sur la Figure IV.6 que pour des concentrations allant de 0 à 1 mol.L⁻¹ les encres sont toutes dans le domaine de jetabilité de l'équipement Dimatix 2800.

Le paramètre déterminant le choix de la concentration en précurseurs est l'épaisseur des films obtenus. L'objectif est de réaliser des couches dont l'épaisseur est comprise entre 20-50 nm. Cependant, il n'est pas possible de caractériser cette grandeur avant d'avoir réalisé les premières impressions. C'est pourquoi dans un premier temps le choix est basé sur les résultats présentés dans la littérature. La valeur retenue est de 0,2 mol.L⁻¹, le ratio In:Ga:Zn étant similaire à celui de la cible étudiée dans les précédents chapitres (2:1:1). Toutefois, cette concentration pourra toujours être ajustée en fonction des résultats obtenus.

La formulation retenue et ses propriétés sont synthétisées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Formulation et propriétés physicochimiques de l'encre d'IGZO

Encre	Propriétés de l'encre	Valeur	Domaine de jetabilité
Solvant : 70 % éthylène glycol 30% acétonitrile Précurseurs métalliques : Chlorure C_{tot} = 0.2 mol.L⁻¹ In:Ga:Zn 2:1:1	Viscosité (mPa.s)	7±0.5	6-20
	Tension Superficielle (mN.m ⁻¹)	37±1	25-40
	Masse Volumique (g.cm ⁻³)	1.05±0.05	-
	Température d'évaporation (°C)	EG : 197,5 Ace : 81,6	Suffisamment haute pour ne pas s'évaporer directement à l'éjection (> 30°C)

IV.2.3 Impression du film d'IGZO

Une fois l'encre formulée, il est nécessaire de contrôler les *pre* et *post* traitements afin que le film conserve une géométrie identique à celle réalisée lors de l'impression. Avant l'impression, il est possible de réaliser des traitements de surface. Après l'impression il est important de veiller à l'évaporation des solvants.

IV.2.3.1 Traitements de surface

Afin de réaliser des impressions ayant de bonnes résolutions, il est nécessaire d'adapter le substrat à l'encre formulée. En effet, pour avoir des impressions conformes et répétables, il faut contrôler la mouillabilité de l'encre sur le substrat sous atmosphère ambiante. Pour ce faire il est nécessaire d'obtenir un angle de contact adapté (Figure IV.7).

Comme l'illustre la Figure IV.7.a, l'angle de contact θ dépend des trois énergies d'interface : solide-liquide (sl), liquide-gaz (lg), et solide-gaz (sg). La tension superficielle de l'encre mesurée dans le paragraphe IV.2.2 correspond à l'énergie d'interface liquide-gaz. La relation mathématique liant l'angle de contact θ et les énergies d'interface est appelée l'équation d'Young et est décrite par la formule (IV.2) :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (\text{IV.2})$$

Si l'angle de contact est élevé, l'encre et le substrat ont une faible compatibilité, les gouttes vont avoir tendance à coalescer pour diminuer l'aire de cette interface. Ce phénomène est illustré sur la Figure IV.7.b. Lorsque l'angle de contact est adapté, le film conserve le motif imprimé (Figure IV.7.c). Si l'angle de contact est faible, le substrat et l'encre ont une forte compatibilité, l'encre va s'étaler pour maximiser cette interface (Figure IV.7.d).

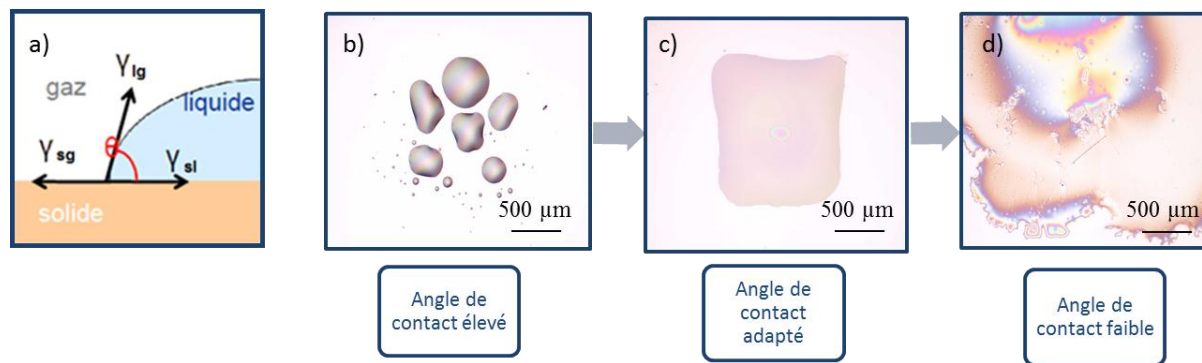


Figure IV. 7 : a) Illustration de l'angle de contact b) c) et d) Effet de l'angle de contact sur la géométrie des impressions

Les traitements de surface ont pour effet de modifier l'énergie d'interface solide-liquide et solide-gaz, par conséquent, l'angle de contact en sera modifié. Il existe plusieurs types de traitement de surface. Certains rendent le substrat hydrophile comme le traitement UV-ozone (O_3) ou un nettoyage dans un mélange piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$), d'autres le rendent hydrophobe comme un traitement sous lampe UV. Le traitement de surface utilisé dans ce chapitre est le traitement UV- O_3 .

Pour estimer l'effet de ce traitement sur le substrat, il est nécessaire de caractériser l'énergie de surface du substrat. La détermination de l'énergie de surface s'effectue en mesurant l'angle de goutte à l'aide d'un goniomètre et en exploitant ensuite ces résultats à l'aide du modèle d'Owens Wendt Rabel et Kaelble (OWRK). Cette méthode requiert l'utilisation de trois liquides aux caractéristiques bien différentes et prédéterminées (eau, diiodométhane et éthylène glycol dilué à 40% dans l'eau). Ensuite, la mesure des angles de contact de ces liquides sur le substrat est réalisée. Enfin, il est possible d'effectuer une régression linéaire entre la droite obtenue expérimentalement et l'équation donnée par ce modèle OWRK pour obtenir l'énergie de surface.

Cette étude doit être réalisée pour chaque substrat sur lequel une impression est envisagée. Durant cette étude, seules les impressions sur silicium ont été caractérisées (ellipsométrie, MEB, caractérisation électrique). Cependant, à moyen terme d'autres substrats sont envisagés, notamment le Kapton pour comparer les résultats avec le chapitre III. Par conséquent, l'étude d'énergie de surface a été réalisée sur ces deux substrats.

La Figure IV.8 présente l'évolution de l'énergie de surface pour le Kapton et le silicium en fonction du temps de traitement.

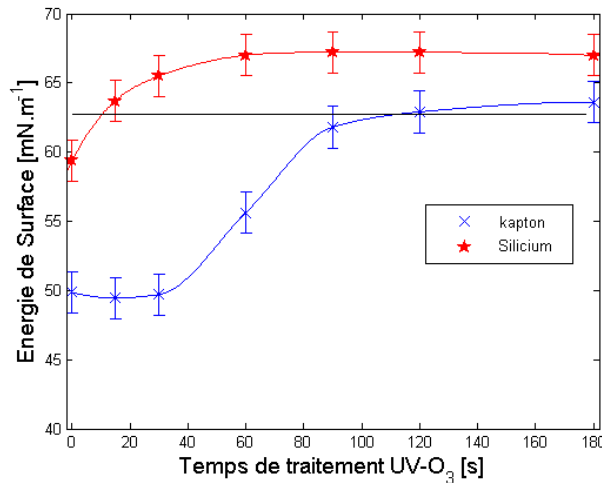


Figure IV. 8 : Energie de surface du Kapton et du Silicium en fonction du temps de traitement UV-O₃

Les mesures réalisées sur Kapton peuvent être décrites par trois domaines distincts. Dans le premier domaine (de 0 à 30 secondes) l'énergie de surface est constante. Dans le second (de 30 à 85 secondes), elle présente une augmentation de 10mN.m⁻¹. Enfin, l'énergie de surface se stabilise dans le dernier palier (au-delà de 85 secondes).

Pour le silicium, l'énergie de surface augmente rapidement durant les 60 premières secondes pour atteindre 67mN.m⁻¹ puis reste constante au-delà.

Au vu des impressions réalisées sur ces deux matériaux, l'énergie de surface adaptée semble se situer autour de 62,5mN.m⁻¹(trait horizontal sur la Figure IV.8). Par conséquent, les temps de traitement adaptés pour le silicium et le Kapton sont respectivement de 15 et 120 secondes.

Il est à noter que l'énergie de surface est fonction de la température. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante. Cependant, pour éviter les fluctuations de température incontrôlée d'une impression à l'autre, toutes les impressions sont réalisées à la température de 30°C.

IV.2.3.2 Formation du film et évaporation des solvants

Une fois l'encre imprimée, il est nécessaire de comprendre les procédés intervenant lors de la formation ou transformation du film. De nombreux procédés chimiques permettent d'obtenir des oxydes métalliques[150], parmi eux il est possible de citer la précipitation, le procédé sol gel et la méthode « solvothermal ». Dans le cas présent, la synthèse de la couche s'apparente à une méthode par précipitation[151].

L'évaporation des solvants va entraîner l'augmentation de la concentration en précurseurs et par conséquent, la précipitation de ces derniers. Après le séchage, une partie des précurseurs va se reformer sous sa forme initiale M-Cl_x alors que d'autres seront hydrolysés et auront précipité sous la forme M_{y1}(OH)_{y2}Cl_{y3}.H₂O. Par exemple le ZnCl₂ est connu pour former un composé appelé « simonkolleite » de formule Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O[152]. Ce composé est insoluble dans l'eau ce qui n'est pas le cas précurseurs métalliques. Or, les films obtenus après séchage ne se dissolvent pas dans l'eau.

Il est à noter que l'hydrolyse de ZnCl_2 se produit en milieu aqueux. Or, l'eau n'est pas présente dans la formulation de l'encre. Elle est absorbée après le dépôt et provient donc de l'atmosphère ambiante. De plus, l'éthylène glycol a une forte affinité avec l'eau, il a tendance à s'hydrolyser naturellement[153]. Afin d'éviter l'absorption d'eau avant l'impression, les formulations préparées doivent être conservées sous atmosphère inerte.

Une fois la phase de séchage terminée, une deuxième étape est nécessaire afin d'obtenir les oxydes métalliques, il s'agit de la calcination. Dans le cas du zinc, quelle que soit la nature du précipité (ZnCl_2 ou $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) le recuit à haute température [154] permet d'obtenir de l'oxyde de zinc. Durant cette étape le film s'oxyde et parallèlement, le recuit permet l'évaporation des produits de réactions indésirables comme par exemple l'eau ou l'acide chlorhydrique.

Pour comprendre l'évaporation des solvants, la température d'ébullition ne suffit pas. En effet, les mélanges ont tendance à changer les températures de changement de phase à l'image du sel dans l'eau qui modifie à la fois la température de fusion et d'ébullition. Pour connaître la température d'ébullition, de l'encre une étude de cette solution a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : « Differential Scanning Calorimetry »). Cette technique permet de mesurer la différence des échanges de chaleur entre les encres et une référence. Les résultats sont présentés sur la Figure IV. 9.

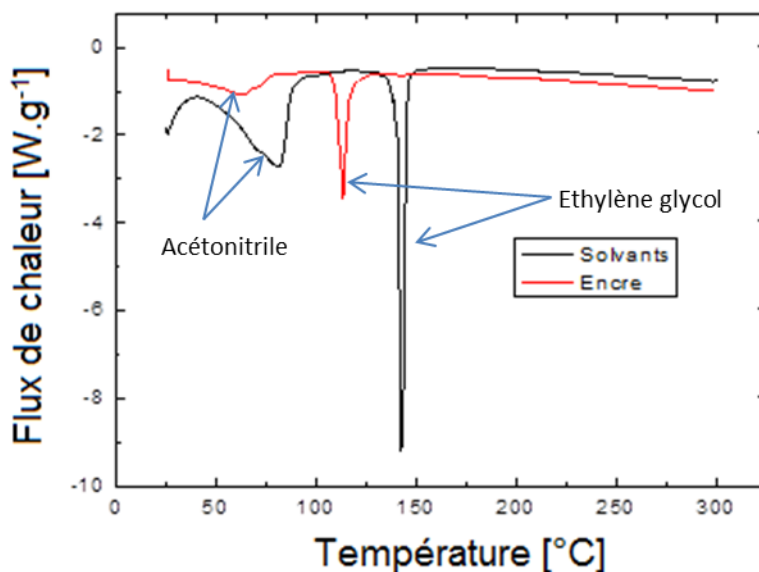


Figure IV. 9 : DSC réalisé sur le mélange Ethylène glycol Acétonitrile et sur l'encre d'IGZO

Les pics présents sur ces courbes sont provoqués par l'évaporation des différents solvants. La courbe noire représente la mesure du flux de chaleur du mélange éthylène glycol-acétonitrile, alors que la courbe rouge présente les résultats de la mesure réalisée sur l'encre (solvants et sels métalliques).

Il est notable que les températures d'évaporation sont plus faibles que celles attendues. Ceci peut être dû à un effet induit par le mélange ou éventuellement à un biais de mesure (la DSC est un équipement qui doit être calibré régulièrement). Cependant, la réduction des températures

d'ébullition par l'ajout de sels est incontestable à la fois dans le cas de l'éthylène glycol et de l'acétonitrile.

La forme des pics est également importante. Dans le cas de l'éthylène glycol, il est très étroit, alors que pour l'acétonitrile, il est beaucoup plus large. Il est probable que le pic d'acétonitrile soit superposé avec un éventuel pic lié à l'eau absorbé par l'éthylène glycol. Cependant, la largeur de ce pic est principalement liée à un autre paramètre physique des solvants : la pression de vapeur saturante. Plus la pression de vapeur saturante est élevée plus le solvant est dit volatile et plus il aura tendance à s'évaporer à température ambiante. Pour illustrer ce phénomène les pressions de vapeurs saturantes à 25°C de différents liquides sont synthétisées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV. 3 : Pressions de vapeurs saturantes de différents solvants

	Acétone	Acétonitrile	Ethanol	Eau	Ethylène glycol
Pressions de vapeurs saturantes en (Pa)	30,8.10 ³	12,1.10 ³	7,9.10 ³	3,1.10 ³	12,5

L'acétone et l'éthanol étant des solvants largement considérés comme volatiles, il est possible de classer l'acétonitrile dans cette catégorie. Par conséquent, l'évaporation de ce solvant commence à température ambiante et se poursuit jusqu'à la température d'ébullition. L'éthylène glycol a une pression de vapeur saturante très faible (12,5 Pa) comparé aux autres solvants, c'est pourquoi son évaporation s'effectue uniquement à des températures très proches de sa température d'ébullition, par conséquent, son pic est très abrupt comme le montre la Figure IV.9.

Le procédé de séchage choisi est présenté sur la Figure IV.10. Il est composé de deux paliers. Le premier s'effectue à la température d'impression pour permettre l'évaporation de l'acétonitrile, mais également l'absorption de l'eau et les éventuelles réactions chimiques conduisant à la formation du film. Pour le suivant le choix a été fait de rester au-dessus de la température d'ébullition théorique de l'éthylène glycol. Par conséquent, la température du palier est de 200°C. La transition d'un palier à l'autre se fait par une pente douce contrôlée (1°C.min⁻¹). En effet, les forces capillaires induites par l'évaporation des solvants peuvent engendrer des contraintes dans le film, il est donc nécessaire de laisser le temps au film de s'accommoder.

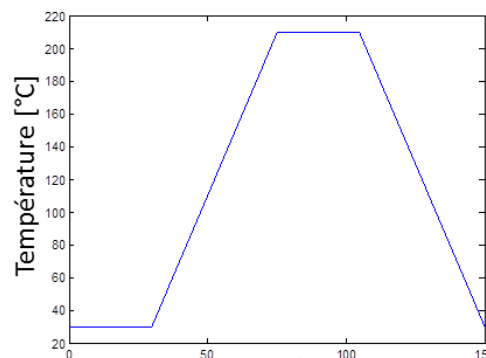


Figure IV. 10 : Procédé de séchage du film

Pour illustrer l'importance du procédé de séchage et en particulier celle du premier palier, deux expériences ont été réalisées. La première étudie la température de ce premier plateau alors que la seconde étudie son temps.

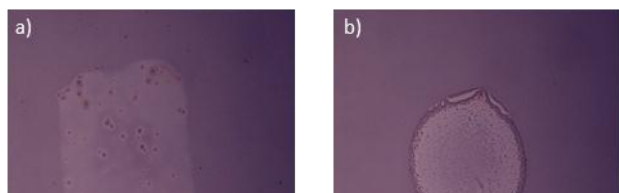


Figure IV. 11 : Films obtenus après différents procédés de séchage

La Figure IV. 11 représente l'image de deux impressions réalisées avec le même

procédé d'impression, la première a été conservée à la température d'impression alors que la seconde a été déposée à température ambiante (non contrôlée). Dans le premier cas (Figure IV.11.a) le motif conserve la géométrie imprimée alors que dans le second (Figure IV.11.b) le carré se rétracte et devient rond. L'hypothèse émise pour expliquer ce phénomène est la variation de l'énergie de surface due à une variation de température. En effet, l'impression étant effectuée à 30°C, il est important de conserver le substrat à cette température pour limiter les variations d'énergie de surface. Dans le but d'évaporer les solvants, il est nécessaire de chauffer les films. Si l'hypothèse précédente est vérifiée le traitement thermique devrait également faire varier la géométrie du film. Cependant, l'acétonitrile s'évaporant à température ambiante, la viscosité de la solution sur le substrat va augmenter lors du premier plateau, ce qui va limiter l'impact des variations d'énergie de surface. Ainsi il est possible de conserver la géométrie souhaitée.

Lors de la seconde expérience le temps du premier palier a été étudié. Il varie de 10 à 50 minutes. L'épaisseur des films obtenus a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique. Les résultats présentés dans le Tableau IV.4 montrent une augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la durée de ce palier. Cette évolution renforce l'hypothèse de l'absorption d'eau par l'éthylène glycol et de la formation d'un composé de type $M_{y1}(OH)_{y2}Cl_{y3}.H_2O$. En augmentant le temps du premier palier, une plus grande quantité d'eau est absorbée. Par conséquent, la précipitation de ce composé est plus importante et le film est plus épais.

Tableau IV. 4 : Epaisseur des films en fonction du temps du premier palier

Temps [min]	10	15	35	50
Epaisseur [nm]	73	91	250	358

IV.3 Caractérisation des films d'IGZO

Une fois imprimé, il est nécessaire de caractériser les films pour évaluer leur qualité et optimiser le procédé. De plus, après séchage les films ne présentent pas encore de propriétés semi-conductrices. Par conséquent, un recuit est nécessaire. La caractérisation de ces films a également pour but de comprendre l'impact de ce traitement thermique sur les couches obtenues.

Différents types de caractérisations ont été réalisées. Tout d'abord, des caractérisations permettant d'étudier la structure physique et chimique du matériau (profilométrie, MEB, EDX). Ensuite, les films ont été caractérisés par ellipsométrie spectroscopique pour obtenir une corrélation avec le chapitre II. Enfin, les propriétés électriques de ces semi-conducteurs seront discutées.

IV.3.1 Structure physique et chimique

IV.3.1.1 Profilométrie

La profilométrie permet de caractériser l'épaisseur d'un film à l'aide d'une pointe venant balayer la surface de l'échantillon.

Cette caractérisation permet notamment de mettre en évidence l'effet dit « coffee ring » de la couche imprimée. Pendant l'étape d'évaporation des solvants, ce phénomène vient influencer la morphologie du film. Il est à l'origine de la présence d'une zone plus épaisse sur les bords de la

couche. Cet effet est provoqué par une évaporation plus rapide à l'extérieur de la goutte qu'à l'intérieur (Figure IV.12.a). Le déséquilibre créé va générer un flux de liquide allant de l'intérieur vers l'extérieur. Ce flux entraîne les sels métalliques vers l'extrémité du film. Par conséquent, la matière déposée sera plus importante sur le bord du film qu'au centre, comme illustré sur la Figure IV.12.b [155].

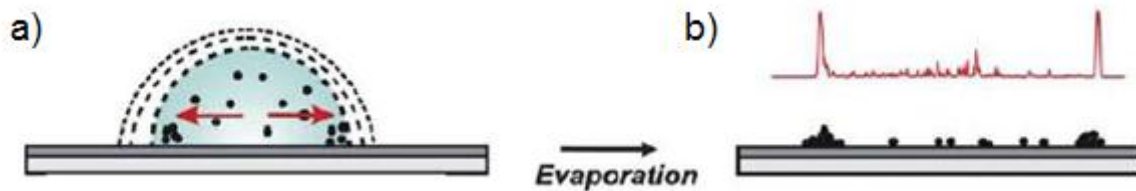


Figure IV. 12 : Schématisation de l'effet « coffee ring ». Inspirée par [155]

La Figure IV.13.a est une image obtenue au microscope optique sur le bord d'un carré d'IGZO imprimé de 10x10mm². La zone la plus à gauche de l'image est le substrat (ici du silicium). La partie la plus à droite est une couche d'épaisseur constante (ici de l'IGZO imprimé). Entre ces deux zones, il est possible d'observer une partie composée de diverses couleurs. Ceci est représentatif d'une importante variation d'épaisseur. Pour la caractériser, le profilomètre mécanique a été déplacé de la gauche de l'image vers la droite. Les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure IV.13.b.

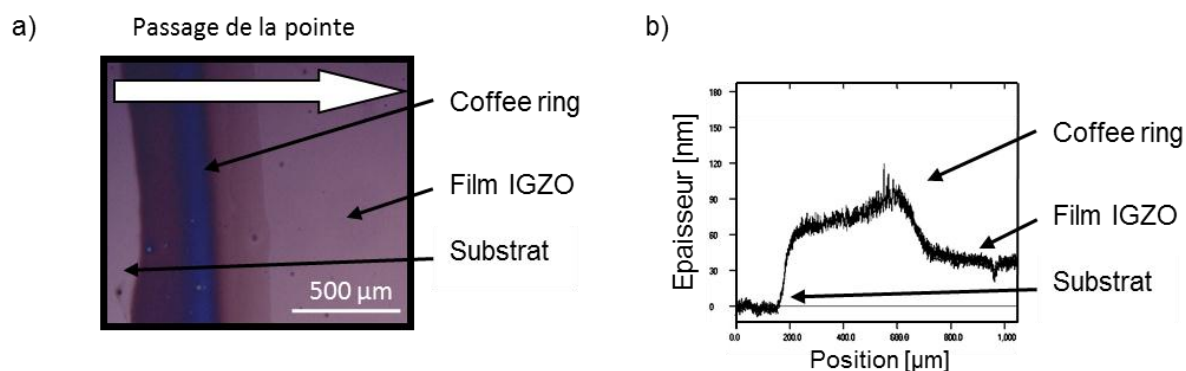


Figure IV. 13: a) Image réalisée au microscope optique b) Caractérisation de l'effet « coffee ring » au profilomètre mécanique.

La mesure de profilométrie permet également de visualiser les trois zones précédemment observées (substrat, « coffee ring », film IGZO). L'épaisseur du film d'IGZO est de 50 ± 10 nm, alors que le « coffee ring » culmine à 90 ± 5 nm. Il y a donc un rapport deux entre les épaisseurs de ces deux zones. La largeur du « coffee ring » est de $500 \pm 10 \mu\text{m}$. Cette zone étant présente sur chaque côté du carré de 10x10mm², elle représente donc 10% de la longueur de celui-ci.

IV.3.1.2 Structure des films imprimés

Afin d'étudier la microstructure du film (porosité, rugosité ou défauts) les films imprimés ont été analysés au MEB.

Comme illustré par la Figure IV. 14.a, l'impression permet d'obtenir des films denses et peu rugueux. Toutefois il est à noter que la structure dense présente sur cette image correspond à la zone centrale du film. En réalisant une image sur le même échantillon et avec le même

grossissement dans la zone « coffee ring » du film imprimé (Figure IV.14.b), il est possible de constater que la structure du film n'est pas constante. Dans cette partie, la rugosité du film est plus nette, la couche pourrait même être poreuse.

Au cours de l'étude du procédé pour la préparation des films imprimés, certains défauts ont pu être mis en évidence. Il est important de comprendre leur mécanisme de formation afin d'adapter le procédé pour minimiser leur apparition/génération. Ces défauts sont également représentés sur la Figure IV.14.

Les fissures (Figure IV.14.c) ont été remarquées sur des films épais. Par exemple lorsque l'impression s'est rétractée à cause d'une énergie de surface inadaptée, ou encore lors d'une impression multicouche. Les forces d'adhésion entre le substrat et la couche permettent d'obtenir des couches continues. Lorsque le film devient trop épais, ces forces ne suffisent plus à maintenir la cohérence du film et par conséquent, des fissures apparaissent.

Le défaut présenté dans la Figure IV.14.d est le plus inattendu. Il a été observé uniquement sur les couches recuites à plus de 600°C. Par conséquent, il est possible d'émettre l'hypothèse d'une cristallisation de la couche. En effet l'IGZO devient cristallin à des températures supérieures à 500°C. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse il serait nécessaire de réaliser une étude plus approfondie de ce défaut. Pour éviter ce type de défaut il est préférable d'éviter les recuits supérieurs à 500°C.

Le défaut présenté sur la Figure IV.14.e est semblable à des bulles. Certaines ayant éclaté et d'autres non. Ces défauts sont dus à la présence de gaz. Il peut s'agir, soit du solvant passé à l'état gazeux lors du séchage, soit d'un produit de réaction tel que l'HCl qui est dégagé lors de la réaction d'hydrolyse, soit de l'eau gazeuse si la réaction de condensation a eu lieu à une température supérieure à 100°C. Il est difficile de limiter l'apparition de ce défaut car dans tous les cas les solvants et les produits de réactions doivent être éliminés pour obtenir un film d'IGZO imprimé. Cependant, ce phénomène est amplifié dans le cas de couche épaisse. En effet, plus le film est épais, plus il va limiter l'évaporation des gaz ; ce qui va accroître la déformation de la couche. Dans le cas de couches très épaisses, il est même possible d'obtenir une structure poreuse.

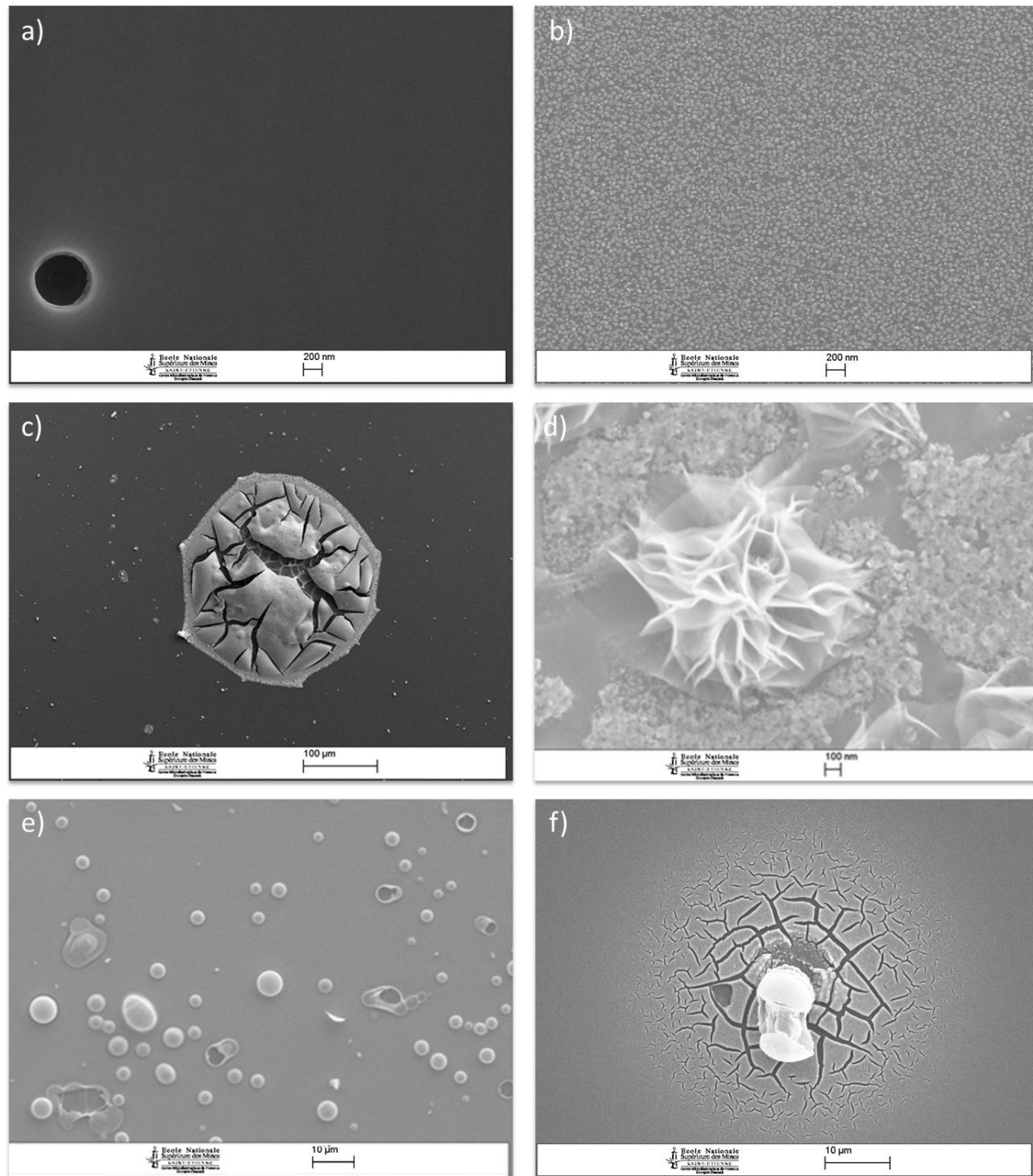


Figure IV. 14 : Images MEB réalisées : a) au centre du film b) sur le « coffee ring » c) après fissuration d'un film d) e) f) sur des défauts du film

Un élément à ne pas négliger avant l'impression est le nettoyage du substrat. En effet, le bon nettoyage du substrat est un paramètre critique si l'on souhaite obtenir des films homogènes. Le procédé utilisé pour nettoyer le substrat est plus long que celui utilisé dans le chapitre III pour préparer les TFT sur support souple. Comme l'illustre la Figure IV.14.f, une poussière endommage la couche là où elle se trouve, mais engendre également des fissures tout autour de sa position. Le procédé de nettoyage consiste en un bain d'acétone dans un bac à ultrason pendant 30 minutes suivi d'un bain d'isopropanol (IPA) pendant une journée. Ce qui est très long, mais présente de bons résultats en comparaison d'autres nettoyages plus courts.

De manière générale, plus le film est épais, plus il présente des défauts (fissures, bulles, rugosité, porosité). Cependant, pour réaliser des TFT, l'épaisseur de la couche active est généralement de quelques dizaines de nanomètres. Ces films sont donc très minces et par conséquent, tous ces défauts sont minimisés.

IV.3.2.1 Composition chimique des films

Afin de mieux comprendre les propriétés du film il est indispensable d'étudier sa composition chimique. Dans ce but, des mesures d'analyse dispersive en énergie (EDX pour « Energy Dispersive X-Ray spectrometry ») ont été réalisées sur les films imprimés. Les informations ciblées sont de deux natures. Dans un premier temps, cette caractérisation permet de mettre en évidence la présence de chlore dans le film imprimé. Dans un second temps elle permet d'étudier l'homogénéité chimique du film.

Les encres étant composées de sels métalliques, il est normal que la couche obtenue présente une concentration en chlore non négligeable. Le but est de faire disparaître ce contre-ion à la plus basse température possible. Le film d'IGZO imprimé a été caractérisé pour différentes températures de recuit allant de 200°C à 600°C. Le Tableau IV.5 présente les résultats obtenus.

Tableau IV. 5 : Présence de chlore en fonction de la température de recuit

Température (°C)	200	300	400	500	600
Présence de Chlore	Oui	Oui	Oui	Non	Non

Le chlore n'est plus détecté pour un recuit effectué à une température supérieure ou égale à 500°C ; toutefois, il est à noter que la limite de détection de cette technique peut-être supérieure aux traces de chlore non éliminées. Cette température est très élevée et incompatible avec l'utilisation de support souple. Pour résoudre ce problème, une solution envisagée est de changer le type de précurseur. Les acétates pourraient être une bonne alternative étant donné que les hydrocarbures sont connus pour se dégrader à basse température.

Le second point consiste à analyser l'homogénéité chimique du film. Le film montre des variations d'épaisseur (cf paragraphe 3.1.1) générées par le déplacement de sels métalliques. Il est donc important de vérifier si cet effet a le même impact sur tous les métaux. Pour étudier ce paramètre, le ratio des concentrations Zn/In a été caractérisé sur les échantillons recuits à différentes températures, en deux points différents : au centre du film, et dans la zone du « coffee ring ». Il est à noter que l'EDX est une méthode peu précise en comparaison d'autres méthodes comme la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) ou encore à la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. Pour confirmer les valeurs, elle a été effectuée sur plusieurs échantillons afin d'identifier une tendance. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.6.

Au centre du film, les résultats montrent une concentration supérieure pour le zinc que pour l'indium sur chaque échantillon. Alors que pour les mesures réalisées dans le « coffee ring », lorsque cela a été possible, les mesures présentent des concentrations en indium supérieure à celles en zinc. Il y a donc une inversion du ratio entre ces deux positions. La composition chimique des films n'est donc pas homogène. Ce résultat pourrait être expliqué par la différence de polarisabilité entre les deux atomes. Les ions présents dans les films imprimés forment des

liaisons de Van der Waals avec le solvant. Dans le cas présent, le solvant est polaire alors que les ions une fois dissociés ne présentent pas de moment dipolaire permanent. Cependant, ils ont un moment dipolaire induit par le solvant. Dans ce cas les liaisons de Van der Waals sont appelées forces de Debye. Par conséquent, plus l'atome est polarisable, plus son moment dipolaire induit sera élevé et plus les forces de Debye seront importantes. Au vu de ces hypothèses, plus la polarisabilité de l'ion est forte plus l'atome devrait être déplacé. L'indium étant majoritaire dans le « coffee ring », il s'agit de l'élément le plus déplacé. La littérature permet de connaître les valeurs des dipôles de polarisabilité (α_D) pour chaque atome. Pour le zinc cette valeur est de $\alpha_D(\text{Zn})=38,8\pm0,3$ [156], alors que pour l'indium elle est de $\alpha_D(\text{In})=68,7\pm8,1$ [157]. Ces valeurs sont donc cohérentes avec les déplacements observés. Pour être complet, le dipôle de polarisabilité du gallium est $\alpha_D(\text{Ga})=50,7$ [158].

Tableau IV. 6 : Résultats de mesure EDX en deux point distincts du film d'IGZO imprimé.

Température de recuit	Centre du film Zn/In	Coffee ring Zn/In
600	1,2±0,1	0,8±0,1
500	1,1±0,1	0,4±0,1
400	1±0,1	*
300	1,4±0,1	0,3±0,1

Ces caractérisations ont été réalisées sur des carrés de 10x10mm², par conséquent, la distance entre le centre et le bord du carré est de 5mm. Les longueurs de canal des TFT étant de l'ordre de 20µm ; sur de si courtes distances les variations observées ne sont pas significatives. De plus, au centre des films, les ratios sont relativement répétables d'un échantillon à l'autre. Par conséquent, si la position des électrodes source et drain par rapport à la couche est bien contrôlée, il devrait être possible d'obtenir une bonne répétabilité des caractéristiques des TFT.

IV.3.2 Caractérisations optiques par ellipsométrie spectroscopique

Les épaisseurs des films étant très faibles, l'incertitude de mesure est quant à elle élevée. Afin d'obtenir une meilleure précision et de confirmer la mesure réalisée par profilométrie, l'ellipsométrie peut être une technique intéressante. De plus, cette technique permet d'obtenir des informations complémentaires sur les films comme l'indice optique. Ces informations permettront ainsi de comparer les films à ceux déposés par pulvérisation cathodique.

L'objectif de l'étude ellipsométrique va être, d'une part, d'étudier l'effet du recuit sur les propriétés optiques et d'autre part, de réaliser des cartographies sur ces mêmes films.

IV.3.2.1 Effet du recuit sur le film

L'ellipsométrie spectroscopique permet d'obtenir l'indice de réfraction n (Figure IV.15.a), le maximum de cet indice et l'épaisseur (Figure IV.15.b), le coefficient d'extinction k (Figure IV.15.c) l'absorbance et le gap optique (Figure IV.15.d). Le protocole pour obtenir ces grandeurs est expliqué dans le chapitre II. Ces grandeurs ont été étudiées sur les films recuits à différentes températures.

Les indices de réfraction des échantillons présentés sur la Figure IV.15.a sont similaires à ceux obtenus pour les échantillons déposés par pulvérisation cathodique dans le cas des films recuits entre 300°C et 500°C. Pour l'échantillon recuit à 600°C l'indice présente un double sommet. Au vu de la température de cristallisation et des images MEB obtenues, ce changement pourrait être corrélé à une cristallisation du film. Pour confirmer cette hypothèse il serait nécessaire de réaliser une étude de la cristallinité des films par diffraction des rayons X (« X-ray diffraction » : XRD) en fonction de la température de recuit des films. Les films ayant subi un traitement thermique à 200°C présentent eux aussi une structure fortement différente de celle des films d'IGZO déposés par pulvérisation cathodique. En particulier, la valeur maximale (n_{\max}) est beaucoup plus faible que celle des films recuits à plus haute température.

Comme expliqué dans le chapitre II, le maximum de l'indice de réfraction est lié à la densité du film. Il est donc intéressant de comparer l'évolution de l'épaisseur parallèlement à la valeur n_{\max} (Figure IV.15.b). La plus forte évolution de n_{\max} se situe entre 200 et 300°C. Celle-ci n'a pas été tracée sur le graphique car l'échelle induite par cette forte modification n'était pas adaptée aux variations plus restreintes des autres échantillons. Entre 200°C et 300°C, n_{\max} passe de 1,700 à 1,961 alors que l'épaisseur passe de 80nm à 62 nm. La forte densification est donc corrélée à une variation d'épaisseur. Entre 300°C et 400°C, aucune variation, ni d'épaisseur ni de n_{\max} n'est constatée. Alors qu'entre 400°C et 500°C une nouvelle augmentation de n_{\max} (1,961 à 1,969) et diminution d'épaisseur sont observées (62nm à 23nm). Les mesures d'EDX avaient mis en évidence la disparition totale du chlore dans la couche d'IGZO imprimée, ce phénomène devrait être à l'origine de ces variations. Pour finir, la variation entre 500°C et 600°C montre de nouveau une augmentation de n_{\max} (1,969 à 1,985) ainsi qu'une diminution d'épaisseur (23nm à 20nm). Ici encore la variation de n_{\max} semble forte. L'organisation atomique étant optimisée, les films cristallins sont toujours plus denses que les films non-cristallins.

Il est également intéressant de comparer ces valeurs de n_{\max} à celles obtenues pour les films déposés par pulvérisation cathodique. Ces derniers présentent des valeurs de n_{\max} variant entre 2,20 et 2,35. Les films déposés par PVD sont donc bien plus denses que ceux déposés par impression. Deux facteurs peuvent expliquer cette variation, d'une part, lors de la PVD les atomes arrivent sur le substrat avec une énergie cinétique importante et d'autre part la température du substrat lors de ce même dépôt par PVD atteint 120°C ce qui permet aux atomes d'avoir une meilleure organisation.

La Figure IV.15.c représente le coefficient d'extinction. Le film recuit à 300°C présente un coefficient d'extinction remarquable. En effet, il présente un pic centré sur 3,2 eV. Ce pic disparaît lorsque le film est recuit au-dessus de 300°C. Comme expliqué dans le chapitre I, l'IGZO possède une forte densité d'états également centrée sur 3,2eV. Celle-ci est associée à des lacunes d'oxygène. De plus, entre 200°C et 300°C, le film présente une forte densification et une diminution d'épaisseur. Ces phénomènes pourraient donc être liés à une oxydation du film associée à une disparition partielle du chlore. Sur les autres coefficients d'extinction (300°C à 600°C), deux phénomènes sont remarquables. D'une part, la valeur importante de k pour les énergies dans la gamme 0,7eV à 1,5eV. Cette gamme est associée au modèle de Drude, par conséquent, ils sont révélateurs de la présence de porteurs de charge libres dans la couche d'IGZO. D'autre part, les valeurs de k , dans la gamme 1,5eV à 3eV, sont faibles mais non nulles. Ceci pourrait être expliqué par une forte densité de défauts dans la couche d'IGZO.

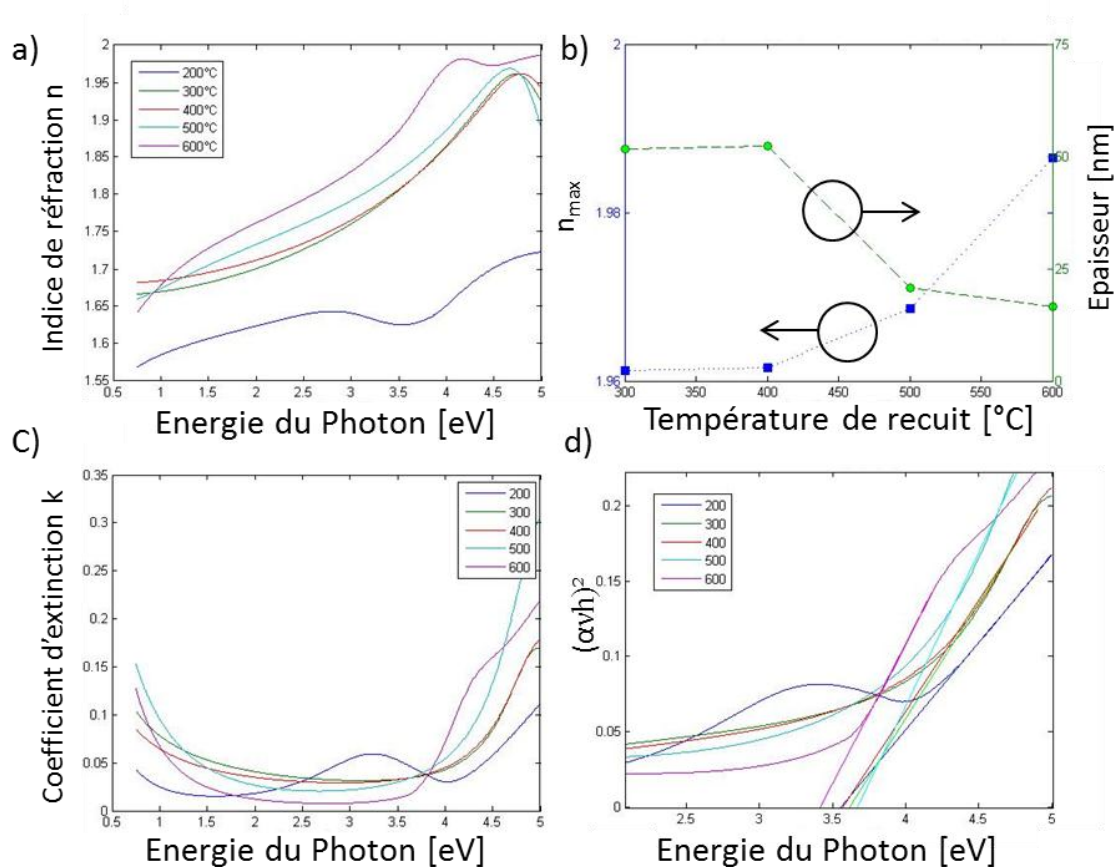


Figure IV. 15 : Résultats de l'étude ellipsométrique sur la couche d'IGZO imprimée a) Indice de réfraction b) Epaisseur et indice de réfraction maximal en fonction de la température de recuit c) Coefficient d'extinction d) Extraction du gap optique

Le Tableau IV.7 présente les valeurs de gap optique extraites grâce à la Figure IV.15.d. Les valeurs sont difficiles à analyser étant donné que la variation des échantillons de 200°C à 500°C est proche de l'erreur de mesure. Le seul échantillon montrant une variation plus importante est celui recuit à 600°C, ce qui pourrait encore une fois s'expliquer par une cristallisation de la couche d'IGZO.

Tableau IV. 7: Gap optique en fonction de la température de recuit

Température [°C]	200	300	400	500	600
E_g^{opt}	$3,56 \pm 0,05$	$3,62 \pm 0,05$	$3,57 \pm 0,05$	$3,67 \pm 0,05$	$3,42 \pm 0,05$

En résumé, l'étude ellipsométrique a mis en évidence deux étapes de densification. La première se situe entre 200°C et 300°C et semble correspondre à la calcination du film. En effet, une oxydation de la couche semble être associée à la disparition partielle du chlore. La seconde (400°C à 500°C) permet la disparition totale du chlore. Cette étude a également renforcé l'hypothèse d'une cristallisation entre 500°C et 600°C. Enfin, il est important de souligner la présence de défauts dans le gap qui pourraient impacter les propriétés électriques.

IV.3.2.2 Cartographie des films

Les cartographies ont été réalisées sur les films recuits à 500°C. La position en y a été fixée au centre du carré. La cartographie a donc été effectuée uniquement selon l'axe des x afin de simplifier l'étude. Le pas de mesure entre deux points est de 1,3mm. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.16.

La Figure IV.16.a représente l'épaisseur en fonction de la position en x, elle illustre également l'effet « coffee ring ». Cependant, la forme de celui-ci diffère de celle observée dans le paragraphe IV.3.1.1. Ceci est dû à la précision en x de la mesure par ellipsométrie spectroscopique, elle est très faible en comparaison de la mesure par profilométrie. Cependant, pour la précision en z (l'épaisseur), la précision observée est inverse. Pour améliorer la résolution en x de l'ellipsométrie, il faut réduire la taille du spot de mesure et augmenter le nombre de points de mesure, et par conséquent le temps de traitement. Le film présente une épaisseur moyenne d'environ 25 nm.

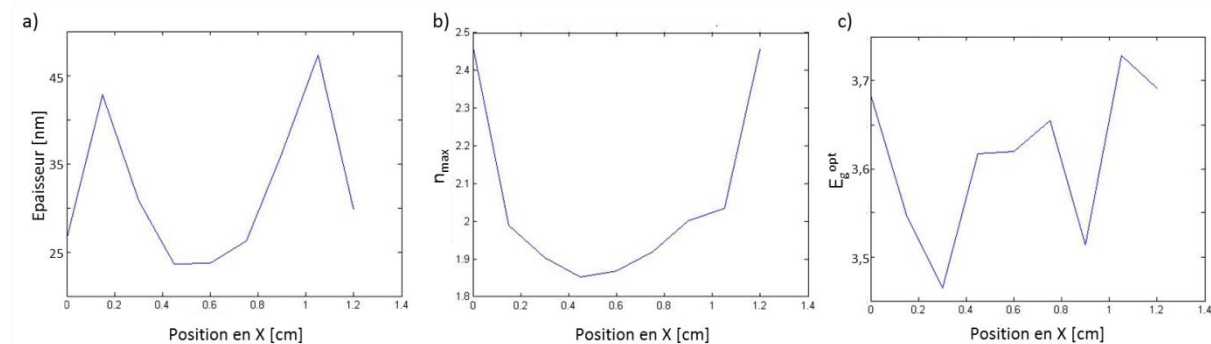


Figure IV. 16: a) Epaisseur b) Indice de réfraction maximum c) Gap optique du film d'IGZO imprimé en fonction de la position en x

La Figure IV.16.b illustre la variation de la valeur maximale de l'indice de réfraction (n_{\max}). Le film est plus dense sur les bords du motif carré. Ce paramètre ne semble pas lié à l'épaisseur du film mais à la proximité avec le bord du carré. Par conséquent, la variation de n_{\max} pourrait être induite par le recuit. Un gradient de température à l'intérieur de la couche pourrait expliquer une légère différence de densification de la couche.

La Figure IV.16.c présente l'évolution du gap optique en fonction de la position. Le gap optique mesuré se situe entre 3,6eV et 3,7eV à l'exception des points mesurés dans la zone du « coffee ring », qui ont des valeurs inférieures à 3,6eV voire inférieures à 3,5eV. Comme discuté dans le chapitre I, la composition du film peut avoir une influence sur le gap optique mesuré. Or, il a été démontré dans le paragraphe IV.3.2.1 que la zone du « coffee ring », était plus riche en indium que le centre du film. Cette mesure pourrait expliquer les faibles valeurs de gap obtenues dans cette zone.

IV.3.3 Caractérisation électrique des TFT imprimés

Le dernier point et certainement le plus important, est la caractérisation électrique des films imprimés. Pour cela des structures tests ont été utilisées. Il s'agit de « wafers » de silicium fortement dopés, recouverts d'une couche d'oxyde thermique de 280nm. L'architecture utilisée est donc « grille basse, source et drain bas ». Une couche de titane/or (10nm/90nm) a été déposée

par évaporation, puis les électrodes source et drain ont été réalisées par « lift-off ». Enfin, la couche d'IGZO a été imprimée en utilisant le procédé décrit précédemment suivi d'un recuit à 500°C. En parallèle, un échantillon témoin a été réalisé avec la même structure test, à l'exception de la couche d'IGZO, qui a été déposée avec le protocole utilisé dans le chapitre III (i.e : pulvérisation cathodique suivie d'un recuit à 300°C). Les caractéristiques électriques du TFT déposé par pulvérisation cathodique sont représentées sur la Figure IV.17 alors que celles du TFT déposé par jet d'encre sont montrées sur la Figure IV.18.

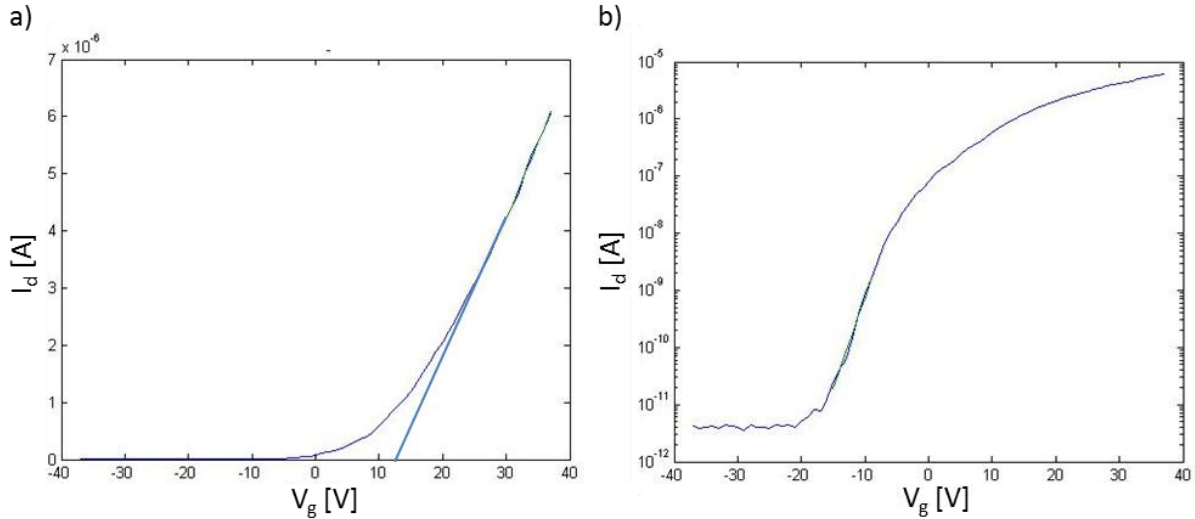


Figure IV. 17 : Caractérisation électrique d'un TFT IGZO déposé par pulvérisation cathodique sur la structure test a) Echelle linéaire b) Echelle logarithmique

Les Figure IV.17.a et Figure IV.17.b permettent d'extraire les propriétés électriques du TFT déposé par pulvérisation cathodique. Il présente une mobilité de $6\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et un rapport I_{ON}/I_{OFF} de 10^7 . La tension de seuil (V_{th}) est de 12V alors que la tension d'allumage (V_{on}) est de -15V. Les résultats obtenus pour la mobilité et le ratio I_{ON}/I_{OFF} sont cohérents avec ceux obtenus dans le chapitre III. Cependant, ce n'est pas le cas pour la tension de seuil, la tension d'allumage et la pente sous le seuil. Ces décalages peuvent être attribués à la structure utilisée et non à la couche d'IGZO, notamment à l'épaisseur très importante de la couche isolante (280nm) ainsi qu'à la structure S/D bas et au matériau utilisé (l'or) pour réaliser les électrodes.

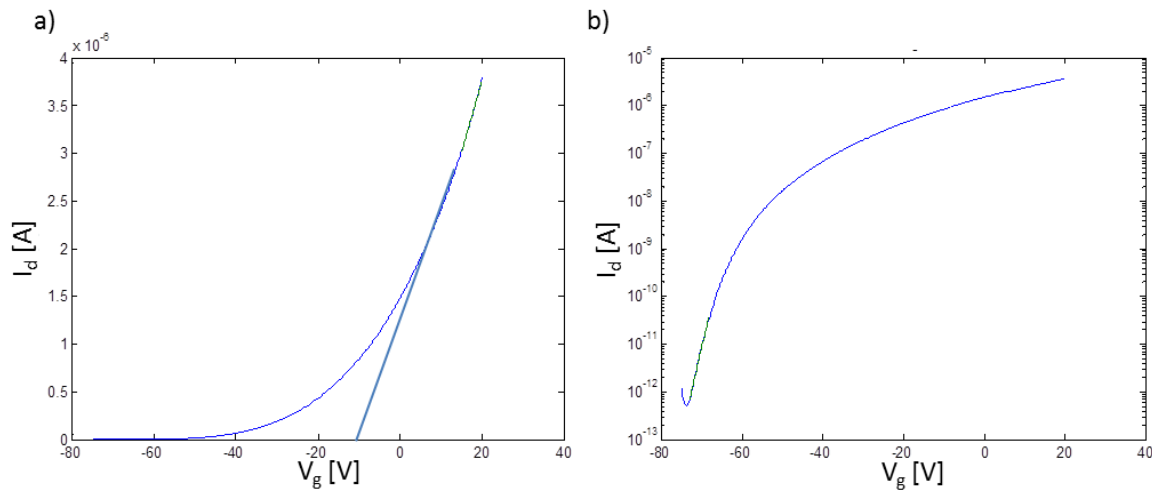


Figure IV. 18 : Caractérisation électrique d'un TFT IGZO imprimé sur la structure test a) Echelle linéaire b) Echelle logarithmique

Les Figure IV.18.a et Figure IV.18.b permettent d'extraire les différentes caractéristiques du TFT imprimé. La mobilité obtenue est de $0,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^7 . De plus, la tension de seuil et la tension d'allumage sont respectivement -12V et -73V et la pente sous le seuil 2,7V.

La mobilité des TFT imprimés est donc un ordre de grandeur plus faible que celle des films déposés par pulvérisation cathodique. Cependant, ce résultat reste très intéressant car la mobilité est du même ordre de grandeur que celle du a-Si:H ($< 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) déposé sous vide. Il est à noter que la densité des films imprimés est plus faible que celle des films déposés par pulvérisation cathodique (paragraphe IV.3.2.1), ceci pourrait expliquer la différence entre la mobilité des films réalisés par PVD et celles des couches imprimées par jet d'encre.

La structure utilisée ne permet pas d'optimiser les valeurs de tension de seuil et de tension d'allumage. Cependant, elles sont tout de même largement inférieures à celles obtenues par pulvérisation cathodique. Les mesures ellipsométriques (paragraphe IV.3.2.2) avaient souligné la présence de porteurs de charge libres dans la bande de conduction (modèle de Drude). La caractéristique électrique confirme cette observation. En effet, lorsque le transistor n'est pas polarisé ($V_G=0\text{V}$), le transistor est passant. De plus, la forte densité de défauts observée dans le gap pourrait expliquer la forte différence entre les tensions de seuil obtenues pour les films déposés par PVD et ceux imprimés.

Conclusion de chapitre

L'électronique imprimée par jet d'encre doit trouver une place complémentaire à la sérigraphie. Dans cette optique, l'impression de matériau semi-conducteur en tant que canal de TFT tel que l'IGZO semble être éligible pour cette application. En effet, afin de contrôler voire réduire la longueur du canal, de bonnes résolutions sont nécessaires. De plus, l'indium étant un matériau onéreux, il est important de limiter les pertes. L'épaisseur des films visée, inférieure à 100nm, est également un argument en faveur de l'impression jet d'encre. Actuellement ces dépôts sont réalisés uniquement par des techniques sous vide consommatrices d'énergie. Cependant, dans la littérature, les premiers résultats de films déposés en voie liquide montrent des résultats encourageants.

Le premier point à étudier afin de réaliser une impression d'IGZO est la formulation de l'encre. Les critères ayant permis la formulation sont :

- L'utilisation de solvants polaires afin de solubiliser les précurseurs métalliques.
- Une viscosité, une tension de surface et un point d'ébullition adaptés à l'équipement d'impression utilisé.
- Une concentration en précurseurs permettant l'obtention de films minces.

Pour remplir ces critères, la stratégie choisie a été d'utiliser un mélange d'acétonitrile et d'éthylène glycol. Ces deux solvants sont polaires, l'un très visqueux et l'autre très peu. Il en est de même pour la tension de surface. Par conséquent, un mélange adapté (30% d'acétonitrile et 70% d'éthylène glycol) a permis d'obtenir la viscosité et la tension de surface requises pour l'impression. La concentration a été choisie en fonction des résultats de la littérature pour obtenir une couche mince, cette valeur est de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Afin d'obtenir une impression conforme, il est indispensable d'ajuster l'énergie de surface du substrat. Les solvants utilisés dans la formulation de l'encre étant polaires, il est nécessaire de réaliser des traitements de surface rendant le substrat hydrophile. Le traitement UV-O₃ permet d'obtenir des impressions ayant le motif souhaité.

L'étape d'évaporation des solvants est une des étapes les plus importantes, car c'est durant cette étape qu'a lieu la formation du film. Un palier à température d'impression est indispensable pour permettre la précipitation du film et l'évaporation de l'acétonitrile. Un deuxième palier à 200°C est également nécessaire pour évaporer l'éthylène glycol. Il est préférable de réaliser une rampe de température lente entre ces deux paliers.

Enfin, il est nécessaire de réaliser un recuit afin d'accomplir la calcination du film. La température de recuit a été étudiée entre 200°C et 600°C. La calcination semble se dérouler entre 200°C et 300°C (oxydation et disparition partielle du chlore). Cependant, les mesures EDX ont permis de mettre en évidence que la disparition totale du chlore avait lieu entre 400°C et 500°C. De plus, le film semble cristalliser entre 500°C et 600°C.

L'ellipsométrie spectroscopique permet de comparer les propriétés optiques des films imprimés à ceux déposés par pulvérisation cathodique. L'étude de l'indice de réfraction montre que les films déposés par PVD sont plus denses que ceux déposés par voie liquide. Les films imprimés présentent une grande concentration de défauts ainsi que des porteurs de charge dans la bande de conduction.

La mobilité obtenue pour les TFT réalisés avec une couche imprimée est de $0,4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est inférieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue pour les TFT réalisés par PVD. Il s'agit toutefois d'un bon résultat comparé au a-Si:H ($<1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et pour un dispositif imprimé par jet d'encre.

Afin d'enrichir ce travail, il est nécessaire de réaliser des TFT avec une structure similaire à celle présentée dans le chapitre III. Cependant, le recuit à 500°C empêche l'utilisation du Kapton. Afin de rendre le procédé compatible avec les supports souples et réduire les coûts de production il est indispensable d'abaisser la température de recuit. Trois pistes sont envisagées :

modifier la formulation de l'encre en choisissant des précurseurs dont les contre-ions se dégradent à basse température, utiliser un procédé ne nécessitant pas la calcination du film (procédé sol-gel), et enfin réaliser un recuit UV qui n'induit qu'un faible échauffement du substrat. La publication [71] montre d'excellents résultats sur des films d'IGZO déposés en voie liquide. Des variantes telles qu'un recuit thermique assisté par UV ou également un traitement UV-O₃ pourraient également être investiguées.

Conclusion générale

Dans le cadre de l'électronique flexible et bas coût, il semble indispensable de réaliser des fonctions électroniques simples sur support souple. Parmi les différentes applications, il est possible de citer les amplificateurs ou les convertisseurs DC-DC. Dans cette optique le TFT est une base indispensable. Suite à cette observation, l'objectif de cette thèse a été d'approfondir les connaissances du département PS2 sur la réalisation de ce dispositif. Ce sujet est pluridisciplinaire, car il nécessite à la fois la compréhension des propriétés physico-chimiques des différents matériaux, mais également celles des phénomènes et procédés mis en œuvre lors de la fabrication de telles structures, et pour finir l'étude des propriétés électriques des TFT obtenus.

Afin de réaliser les TFT, différents matériaux semi-conducteurs peuvent être utilisés : l'IGZO, le silicium amorphe, le silicium poly-cristallin (dit LTPS) et les matériaux organiques. Chacun d'entre eux présente des avantages et des inconvénients et peut être utilisé pour des applications propres. Dans le cadre du département PS2, l'objectif est d'obtenir un compromis entre performance, flexibilité, durée de vie et imprimabilité. A la vue de ces critères, l'IGZO semble le matériau le plus adapté.

Ce matériau est un oxyde semi-conducteur amorphe. Dans les oxydes, les liaisons sont généralement ioniques. La bande de conduction de ces matériaux est principalement constituée par des orbitales sphériques du fait des propriétés particulières de cette liaison. Par conséquent, les mobilités présentées par ce matériau à l'état amorphe et à l'état cristallin sont très peu différentes. Dans ce matériau, l'indium permet d'obtenir une continuité dans la bande de conduction, le gallium permet de diminuer la concentration en porteurs de charge et le zinc engendre une augmentation de la complexité du système pour que le matériau reste à l'état amorphe. Le dopage de l'IGZO est induit par les lacunes d'oxygène et par conséquent, ce matériau est naturellement de type n et le procédé de dépôt a un fort impact sur les performances des transistors.

Actuellement, le procédé industriel permettant de déposer des couches d'IGZO est la pulvérisation cathodique. L'ellipsométrie spectroscopique est une technique permettant de détecter de très petites variations (épaisseur, propriétés optiques). Cet outil permet de caractériser efficacement les couches et ainsi de faire le lien entre les propriétés optiques des films d'IGZO et les conditions de dépôt par pulvérisation cathodique. Afin d'obtenir des résultats précis, différents modèles de dispersions et structures optiques ont été discutés.

Deux modèles de dispersion semblent intéressants pour caractériser l'IGZO. Le premier est le modèle de Tauc-Lorentz. Ce modèle simple permet de mesurer l'épaisseur du film d'IGZO rapidement et avec une grande précision. Le second est plus complexe, il associe le modèle de Tauc-Lorentz aux oscillateurs de Drude et de Lorentz. Il permet d'obtenir une excellente précision sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du film d'IGZO, notamment lorsque ces films présentent des porteurs libres et une queue d'Urbach. De plus, la structure optique choisie est basique, elle ne présente ni couche interfaciale, ni couche de rugosité.

Grâce à l'ellipsométrie spectroscopique, deux paramètres ont été étudiés :

- le temps de dépôt : les propriétés optiques varient en fonction de ce paramètre. Celles-ci semblent corrélées à l'évolution de la température du substrat.

- la pression partielle d'oxygène : les variations obtenues ont été corrélées à deux phénomènes, dans un premier temps, l'oxydation de la cible, et dans un second temps à la repulvérisation du substrat.

Une analyse cartographique sur un wafer 4 pouces a été mise en oeuvre. En fonction du procédé l'évolution des propriétés optiques obtenues sont fortement différentes. Les films déposés sans oxygène présentent une bonne homogénéité alors que ceux déposés avec oxygène montrent de fortes variations. Une fois encore la repulvérisation semble être un des phénomènes permettant d'expliquer ces variations.

Après l'étude de l'IGZO et de son procédé de dépôt, l'objectif des expériences réalisées dans le chapitre III est d'obtenir un procédé complet permettant de créer des transistors en couches minces sur support souple. A la vue des résultats obtenus dans la littérature et des moyens disponibles au CMP, il a été choisi d'utiliser une structure grille basse source/drain haut. Les dispositifs ont été réalisés sur Kapton, et toutes les électrodes réalisées en Ti/Au. Ce choix est basé sur une étude réalisée grâce à des dispositifs TLM montrant que le titane est le matériau présentant la résistance spécifique de contact la plus basse ($1,3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$).

La couche isolante est en Al_2O_3 . Avec un procédé de dépôt par ALD, cet isolant présente une permittivité diélectrique relative égale à 7, une résistivité de couche de $6,9 \cdot 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ et une rigidité diélectrique à $3 \text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Afin d'avoir de la flexibilité dans le procédé et sur la structure utilisée, les étapes de photolithographie ont été réalisées par lithographie laser. Par conséquent, il a été nécessaire de déterminer un procédé spécifique pour chaque résine utilisée. De plus et afin de graver les couches d'IGZO et d' Al_2O_3 , le choix s'est porté sur l'acide phosphorique. Celui-ci présente des vitesses de gravure respectivement de $43,7 \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ et de $8,8 \text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

La température maximum atteinte lors du procédé de fabrication est de 120°C , cependant un recuit final a été réalisé à 300°C afin d'optimiser les performances des TFT. Après un recuit d'une heure trente, certains transistors ont atteint des mobilités de $10 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Sans recuit les mêmes dispositifs présentent des mobilités de $1,4 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est tout de même supérieure à la mobilité du silicium amorphe.

Un des axes de recherche principaux du département PS2 est l'impression jet d'encre, le quatrième chapitre se focalise sur le dépôt des couches d'IGZO réalisé avec cette technique. L'électronique imprimée est actuellement dominée par la sérigraphie. Cependant pour certaines applications, le jet d'encre semble être complémentaire à la sérigraphie. Trois points permettent d'argumenter que la réalisation du canal en IGZO pourrait être éligible pour l'impression jet d'encre :

- de bonnes résolutions sont nécessaires.
- l'indium étant un matériau onéreux, il est important de limiter les pertes.
- l'épaisseur des films visée est inférieure à 100nm , la forte viscosité des pâtes de sérigraphie conduit généralement à des épaisseurs plus importantes.

Afin de réaliser des impressions d'IGZO, une encre a été formulée et caractérisée afin de correspondre aux spécifications de l'imprimante. Pour ajuster la viscosité et la tension

superficielle de l'encre, un mélange éthylène glycol et acétonitrile a été préconisé. Le ratio choisi est de 30% d'acétonitrile et 70% d'éthylène glycol.

Deux types d'encre ont été identifiés dans la littérature, d'une part des encres composées de précurseurs métalliques, et d'autre part des suspensions de nanoparticules. Les précurseurs métalliques ont été retenus car les nanoparticules synthétisées sont généralement cristallines, et les films plus épais. De plus, les précurseurs montrent d'excellents résultats. La concentration totale en précurseur a été fixée à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Afin d'obtenir une bonne résolution, il est nécessaire d'ajuster l'énergie de surface de chaque substrat, mais aussi le procédé de séchage. Deux paliers sont nécessaires, le premier à température d'impression afin d'évaporer l'acétonitrile, le second à 200°C pour évaporer l'éthylène glycol.

Les caractérisations par ellipsométrie spectroscopique des couches recuites à différentes températures ont mis en évidence que la calcination de la couche intervient entre 200 et 300°C . Cependant, la disparition du chlore n'est observée qu'à partir de 400°C , et au de-là de 600°C la couche d'IGZO imprimée semble cristalliser. Par conséquent, les transistors réalisés ont été recuits à 500°C .

Les TFT réalisés avec des couches d'IGZO imprimées montrent une mobilité de $0,4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Même si elle est inférieure aux mobilités obtenues par pulvérisation cathodique, ce résultat est très encourageant. Les différences peuvent être expliquées par différentes observations réalisées par ellipsométrie. D'une part, les couches imprimées sont moins compactes que les couches pulvérisées. D'autre part, elles présentent une grande quantité de pièges dans le gap.

Perspectives

Chaque chapitre a permis de mettre en évidence différentes voies d'optimisation pour la réalisation des TFT :

Au vu des résultats obtenus dans le chapitre II, l'étude de la distance cible-substrat et celle de la pression totale dans l'enceinte semblent intéressantes. En effet, ces deux phénomènes pourraient limiter l'impact de la repulvérisation et ainsi permettre d'obtenir des films homogènes sur grande surface.

Quant aux résultats obtenus dans le chapitre III, ils doivent être approfondis par l'ajout d'une couche de passivation lors du procédé, indispensable pour limiter les variations de tension de seuil sous stress électrique. Le procédé peut être optimisé en remplaçant les étapes de lithographie laser par des étapes de photolithographie, et en choisissant des produits chimiques ayant un impact négligeable sur les supports souples.

L'objectif étant de réaliser des fonctions électroniques, une structure semble particulièrement intéressante. Il s'agit de la structure double grille [159], celle-ci est composée à la fois d'une grille basse et d'une grille haute. Ce type de dispositif permet de contrôler la tension de seuil du dispositif. Par conséquent, les transistors IGZO peuvent fonctionner soit en enrichissement ($V_{\text{Th}} > 0$) soit en déplétion ($V_{\text{Th}} < 0$).

Afin d'améliorer les résultats obtenus dans le chapitre IV, il est indispensable de diminuer la température de recuit. En effet, à 500°C l'utilisation de support souple est impossible. Deux possibilités sont envisagées :

- modifier la formulation de l'encre : en choisissant des précurseurs se dégradant à basse température ou encore en envisageant un procédé de type sol-gel, qui ne nécessitant pas la calcination du film.
- réaliser un recuit UV : d'excellents résultats ont été obtenus sur des films d'IGZO déposés en voie liquide. Fondée sur cette observation des variantes pourraient être envisagées, comme par exemple, un recuit thermique assisté par les UV ou également un traitement UV-O₃.

Dans ce manuscrit, seule l'impression du semi-conducteur a été étudiée. Or, les TFT ne se limitent pas à cette seule couche. Pour réduire le coût total de fabrication, il serait souhaitable de réaliser un transistor tout imprimé. Lors de la fabrication des TFT par procédé classique, plusieurs techniques de dépôt sont utilisées : évaporation, ALD, pulvérisation cathodique, PECVD. De la même façon, il paraît judicieux/pertinent d'étudier la réalisation du « TFT tout imprimé » en investiguant/exploitant toutes les techniques d'impression et de dépôt en voie liquide, tels que la sérigraphie, l'héliogravure, l'impression par dispense, mais aussi le « spray » et le « spin-coating ».

Le procédé doit être choisi avec soin pour chaque couche en fonction des avantages et des inconvénients de chaque technique. Pour le choisir, il est nécessaire de passer en revue les caractéristiques importantes pour chaque couche :

- la grille doit avoir une bonne résolution pour limiter les capacités parasite, et son épaisseur doit être faible pour réduire la hauteur de marche. Le jet d'encre pourrait donc être adapté à la réalisation de cette couche.
- la source et le drain doivent également avoir de bonnes résolutions. Mais dans leur cas le point le plus important est la qualité du contact électrique. Le travail doit se focaliser sur la réalisation d'encre ayant un travail de sortie adapté et donnant de faibles résistances de contact.
- pour la couche isolante et la couche d'encapsulation la résolution n'est pas importante. De plus, elles sont déposées sur grande surface. Par conséquent, la sérigraphie semble plus appropriée que le jet d'encre.

Plusieurs techniques innovantes peuvent être utilisées pour la réalisation de ces transistors. Par exemple, il est possible de réaliser des flancs en résine épaisse afin de confiner les encres sur une surface donnée. L'impression par dispense est généralement adaptée à la réalisation de ces flancs. Un deuxième exemple est l'utilisation d'anti-solvants qui permettent la précipitation d'un composé sur une surface donnée.

Le dernier point à ne pas négliger lors de la réalisation de ces TFT est le choix des solvants. En effet lors de l'impression ou du dépôt en voie liquide de couches successives, il est possible que les solvants viennent endommager les couches précédemment déposées. Pour éviter ce genre de problème l'utilisation de solvants orthogonaux peut-être une possibilité intéressante.

Annexes

Annexe A : Régime de fonctionnement des transistors

A.1 Régime linéaire

Pour obtenir le courant I_d , une évolution linéaire du potentiel est supposée dans le canal du TFT. Le système est placé dans un repère (xy). Au vu du système et de cette hypothèse la densité en porteurs de charge dépend du potentiel V induit par V_D en fonction de la position y .

D'autre part, quand le potentiel de grille V_G est supérieur à la tension de seuil V_{Th} il y a création d'une couche d'accumulation dans le canal. La charge Q_i caractérisant ce phénomène peut s'écrire :

$$Q_i = -C_i (V_G - V_{Th}) \quad (A.1)$$

Cependant, le potentiel dans le canal n'est pas nul puisqu'il dépend de la position. L'équation (A.1) est donc remplacée par :

$$Q_i = -C_i (V_G - V_{Th} - V(y)) \quad (A.2)$$

La formule générale définissant une densité de courant est connue sous la forme :

$$J_n = \frac{I_n}{A} = q(\mu_n n E + D_n \frac{dn}{dx}) \quad (A.3)$$

Le problème peut être simplifié à un problème en une dimension en fonction de y , et le terme de diffusion négligé. En remarquant que $q \cdot n = Q_i$, cette équation peut être écrite :

$$J_D = \frac{I_D}{W} = \mu_n Q_i E_y \quad (A.4)$$

Avec W la largeur du canal.

Les lois de l'électromagnétisme donnent $E_y = -dV/dy$, de plus en incorporant (A.2) dans (A.4), l'équation suivante est obtenue :

$$I_D dy = W \mu_n C_i (V_G - V_{Th} - V(y)) dV \quad (A.5)$$

La résolution de cette équation pour le système donné passe par une intégration pour y allant de 0 à L et pour V allant de 0 à V_D :

$$I_D \int_0^L dy = \int_0^{V_D} W \mu_n C_i (V_G - V_{Th} - V(y)) dV \quad (A.6)$$

Le résultat attendu est donc :

$$I_D = \frac{w}{L} \mu_n C_i \left[(V_G - V_{Th}) V_D - \frac{1}{2} V_D^2 \right] \quad (A.7)$$

Il est à noter que pour $V_D \ll V_G$ le terme quadratique peut être négligé. Cette configuration correspond au régime de fonctionnement linéaire du TFT et son expression s'écrit :

$$I_D = \frac{w}{L} \mu_n C_i (V_G - V_{Th}) V_D \quad (A.8)$$

A.2 Régime de saturation

Il est à noter qu'au point $y=L$, $V(y)=V_D$, donc lorsque $V_D=V_G-V_{Th}$ l'équation (A1.2) donne :

$$Q_I = -C_i (V_G - V_{Th} - V_D) = 0 \quad (A.9)$$

La densité en porteurs de charge disparaît en ce point, le canal est donc pincé. Par conséquent, le courant ne peut plus augmenter malgré l'augmentation du potentiel de drain. V_D est donc considéré comme égale à $V_G - V_{Th}$ dans l'équation (A.7), ce qui donne l'expression du régime *post* pincement, aussi appelée régime de saturation :

$$I_D = \frac{w}{2L} \mu_n C_i (V_G - V_{Th})^2 \quad (A.10)$$

Annexe B : Contributions scientifiques

B.1 Article à comité de lecture

- C. Talagrand, X. Boddaert, D.G. Selmeczi, C. Defranoux, P. Collot, “Ellipsometry Study of Process Deposition of Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide Sputtered Thin Films” Thin Solid Film 590 (**2015**) p134-140

B.2 Conférence internationale

B.2.1 Présentation oral

- C. Talagrand, M. Veilly, X. Boddaert, P. Collot “Inkjet printed IGZO TFT: toward temperature annealing reduction” European Material Research Society spring, **2014**

B.2.2 Poster

- Clément Talagrand, Maxime Veilly, Xavier Boddaert and Philippe Collot “Inkjet-printed IGZO thin film transistor: effect of annealing temperature on electrical and optical properties”, International Thin Film Conference, **2014**
- C. Talagrand, X. Boddaert, S. Sanaur, P. Basa, C. Defranoux, P. Collot “Optimization of a-InGaZnO₄ thin film using optical and electrical characterizations” European Material Research Society spring, **2013**
- C. Talagrand, X. Boddaert, S. Sanaur, P. Basa, C. Defranoux, P. Collot “Ellipsometry technique as a key-tool to monitor optical properties of amorphous Indium Gallium Zinc Oxide sputtered thin films”, The 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, **2013**

Bibliographie

- [1] Y.-J. Yun, B.-G. Jun, Y.-K. Kim, J.-W. Lee, and Y.-M. Lee, "Design of system-on-glass for poly-Si TFT OLEDs using mixed-signals simulation," *Displays*, vol. 30, no. 1, pp. 17–22, Jan. 2009.
- [2] N. Münzenrieder, L. Petti, C. Zysset, G. A. Salvatore, T. Kinkeldei, C. Perumal, C. Carta, F. Ellinger, and G. Tröster, "Flexible a-IGZO TFT amplifier fabricated on a free standing polyimide foil operating at 1 . 2 MHz while bent to a radius of 5 mm," *IEDM* 12, no. 4, pp. 96–99, 2012.
- [3] D. Zhao, D. A. Mourey, and T. N. Jackson, "Fast Flexible Plastic Substrate ZnO Circuits," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, no. 4, pp. 323–325, 2010.
- [4] Y. Hu, L. Huang, J. S. Robinson, W. Rieutort-louis, S. Wagner, J. C. Sturm, and N. Verma, "A Fully Self-Powered Hybrid System Based on CMOS ICs and Large-Area Electronics for Large-Scale Strain Monitoring C212 C213," *VLSI Circuits (VLSIC), 2013 Symposium on*, pp. C212 – C213, 2013.
- [5] K. Myny, S. Smout, M. Rockelé, A. Bhoolokam, T. H. Ke, S. Steudel, B. Cobb, A. Gulati, F. Gonzalez Rodriguez, K. Obata, M. Marinkovic, D.-V. Pham, A. Hoppe, G. H. Gelinck, J. Genoe, W. Dehaene, and P. Heremans, "A thin-film microprocessor with inkjet print-programmable memory.," *Scientific reports*, vol. 4, p. 7398, Jan. 2014.
- [6] K. Myny, B. Cobb, J.-L. van der Steen, A. Tripathi, J. Genoe, G. Gelinck, and P. Heremans, "Flexible Thin-Film NFC Tags Powered by Commercial," *ISSCC 2015*, pp. 294–296, 2015.
- [7] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors.," *Nature*, vol. 432, no. 7016, pp. 488–92, Nov. 2004.
- [8] J. E. Lilienfeld, "Method and apparatus for controlling electric currentsle," *US Patent*, p. 1745175, 1930.
- [9] W. Shockley and G. Pearson, "Modulation of Conductance of Thin Films of Semi-Conductors by Surface Charges," *Physical Review*, vol. 74, p. 232, 1948.
- [10] W. H. Brattain and J. Bardeen, "The transistor, a semi-conductor triode," *Physical Review*, vol. 74, pp. 230–1, 1948.
- [11] W. Shockley, "The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors," *Bell System Technical Journal*, vol. 28, pp. 435–89, 1949.
- [12] W. Shockley, "A Unipolar 'Field-Effect' Transistor," *Proceedings of the I.R.E.*, pp. 1365–1376, 1952.
- [13] P. K. Weimer, "TFT - new thin-film transistor," *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, vol. 50, pp. 1462–9, 1962.
- [14] F. V. Shallcross, "Cadmium selenide thin-film transistors," *Proceedings of the IEEE*, vol. 51, p. 851, 1963.

- [15] P. K. Weimer, "P-type tellurium thin-film transistor," *Proceedings of the IEEE*, vol. 52, pp. 608–9, 1964.
- [16] B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester, and J. Tults, "Liquid crystal matrix displays," *Proceedings of the IEEE*, vol. 59, pp. 1566–79, 1971.
- [17] P. G. Lecomber, W. E. Spear, and A. Ghaith, "Amorphous-silicon field-effect device and possible application," *Electronics Letters*, vol. 15, no. 6, pp. 179–181, 1979.
- [18] S. . Depp, A. Juliana, and B. G. Huth, "Polysilicon FET devices for large area input/output applications," in *International Electron Devices Meeting, 1980*, 1980, pp. 703 – 706.
- [19] T. W. Little, H. Koike, K. Takahara, T. Nakazawa, and H. Ohshima, "A 9.5 inch, 1.3 mega-pixel low temperature poly-Si TFT-LCD fabricated by SPC of very thin films and an ECR-CVD gate insulator," in *Display Research Conference, 1991.*, 1991, pp. 219 – 222.
- [20] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, "Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film," *Applied Physics Letters*, vol. 49, no. 18, p. 1210, 1986.
- [21] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method," *Nature communications*, vol. 5, p. 3005, 2014.
- [22] R. Hofmockel, U. Zschieschang, U. Kraft, R. Rödel, N. H. Hansen, M. Stolte, F. Würthner, K. Takimiya, K. Kern, J. Pflaum, and H. Klauk, "High-mobility organic thin-film transistors based on a small-molecule semiconductor deposited in vacuum and by solution shearing," *Organic Electronics*, vol. 14, no. 12, pp. 3213–3221, Dec. 2013.
- [23] H. A. Klasens and H. Koelmans, "A tin oxide field-effect transistor," *Solid-State Electronics*, vol. 7, no. 9, pp. 701–702, 1964.
- [24] A. Aoki and H. Sasakura, "Tin oxide thin film transistors," *Jpn. Journal of Applied Physics*, vol. 9, p. 582, 1970.
- [25] G. F. Boesen and J. E. Jacobs, "ZnO field-effect transistor, Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers," in *Proceedings of the IEEE*, 1968, pp. 2094–5.
- [26] R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, "ZnO-based transparent thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 5, p. 733, 2003.
- [27] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, "Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 7, p. 1117, 2003.

- [28] H. S. Bae, M. H. Yoon, J. H. Kim, and S. Im, "Photodetecting properties of ZnO-based thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 5313–15, 2003.
- [29] P. I. Reyes, C.-J. Ku, Z. Duan, Y. Lu, A. Solanki, and K.-B. Lee, "ZnO thin film transistor immunosensor with high sensitivity and selectivity," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 17, p. 173702, 2011.
- [30] B. H. Ohta, K. Nomura, M. Orita, M. Hirano, K. Ueda, T. Suzuki, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Single-Crystalline Films of the Homologous Series $\text{InGaO}_{3-x}(\text{ZnO})_x$ Grown by Reactive Solid-Phase Epitaxy," *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 139–144, 2003.
- [31] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor," *Science*, vol. 300, no. 5623, pp. 1269–72, May 2003.
- [32] P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato, "Toward High-Performance Amorphous GIZO TFTs," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 3, p. H161, 2009.
- [33] T. T. T. Nguyen, B. Aventurier, T. Terlier, J.-P. Barnes, and F. Templier, "Impact of passivation conditions on characteristics of Bottom-gate IGZO Thin-film Transistors," *Journal of Display Technology*, no. c, pp. 1–1, 2015.
- [34] M. Kim, J. H. Jeong, H. J. Lee, T. K. Ahn, H. S. Shin, J.-S. Park, J. K. Jeong, Y.-G. Mo, and H. D. Kim, "High mobility bottom gate InGaZnO thin film transistors with SiO_x etch stopper," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 21, p. 212114, 2007.
- [35] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, and E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics : From Materials to Devices*, Wiley. 2012.
- [36] S. Scheinert and G. Paasch, "Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 201, no. 6, pp. 1263–1301, May 2004.
- [37] Y. Kuo, "Thin-Film Transistor and Ultra-Large Scale Integrated Circuit : Competition or Collaboration," *Jpn. Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 3, pp. 1845–1852, 2008.
- [38] "IdTechEx." [Online]. Available: <http://www.idtechex.com/research/reports/metal-oxide-tft-backplanes-for-displays-2014-2024-technologies-forecasts-players-000405.asp>.
- [39] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödiauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, "An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics," *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 458–63, Jul. 2013.
- [40] "Information Display." [Online]. Available: <http://informationdisplay.org/IDArchive/2012/October/DisplayMarketplaceOLEDand4kx2kTVs.aspx>.

- [41] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂," *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 4, pp. 206–9, Apr. 2008.
- [42] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, Oct. 2011.
- [43] S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 35–39, 2004.
- [44] D. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, S. Kishimoto, T. Mizutani, and Y. Ohno, "Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits," *Nature nanotechnology*, vol. 6, no. 3, pp. 156–61, Mar. 2011.
- [45] X. Huang, Z. Zeng, and H. Zhang, "Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications," *Chemical Society reviews*, vol. 42, no. 5, pp. 1934–46, Mar. 2013.
- [46] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, "Single-layer MoS₂ transistors," *Nature nanotechnology*, vol. 6, pp. 147–150, 2011.
- [47] M. K. Ryu, S. Yang, S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, and J. K. Jeong, "High performance thin film transistor with cosputtered amorphous Zn–In–Sn–O channel: Combinatorial approach," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 072104, 2009.
- [48] H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, and D. A. Keszler, "High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 013503, 2005.
- [49] C.-J. Kim, S. Kim, J.-H. Lee, J.-S. Park, S. Kim, J. Park, E. Lee, J. Lee, Y. Park, J. H. Kim, S. T. Shin, and U.-I. Chung, "Amorphous hafnium-indium-zinc oxide semiconductor thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 252103, 2009.
- [50] M. Sessolo and H. J. Bolink, "Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 16, pp. 1829–45, Apr. 2011.
- [51] H. Hosono, "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 9–20, pp. 851–858, Jun. 2006.
- [52] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, "Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping," *J. Disp. Technol.*, vol. 5, no. 12, pp. 468–483, Dec. 2009.
- [53] E. Fortunato; R. Martins, "Where science fiction meets reality? With oxide semiconductors!," *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 5, pp. 336–9, 2011.

- [54] M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Trap densities in amorphous-InGaZnO₄ thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 13, p. 133512, 2008.
- [55] Y. Hanyu, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, "Hydrogen passivation of electron trap in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 20, p. 202114, 2013.
- [56] K. Rerbal, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and I. Solomon, "Tail widths in hydrogenated amorphous silicon and amorphous silicon carbon alloys measured by photomodulated infrared spectroscopy," *Physical Review B*, vol. 66, no. 18, p. 184209, Nov. 2002.
- [57] J. Robertson, "Disorder and instability processes in amorphous conducting oxides," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 245, no. 6, pp. 1026–1032, Jun. 2008.
- [58] R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon*, Cambridge . 1991.
- [59] A. Nathan, S. Lee, S. Jeon, and J. Robertson, "Amorphous Oxide Semiconductor TFTs for Displays and Imaging," *Journal of Display Technology*, vol. 10, no. 11, pp. 917–927, Nov. 2014.
- [60] S. Lee, K. Ghaffarzadeh, A. Nathan, J. Robertson, S. Jeon, C. Kim, I.-H. Song, and U.-I. Chung, "Trap-limited and percolation conduction mechanisms in amorphous oxide semiconductor thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 20, p. 203508, 2011.
- [61] K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, "Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline InGaO₃(ZnO)₅ films," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 11, p. 1993, 2004.
- [62] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-InGaZnO," *Thin Solid Films*, vol. 486, no. 1–2, pp. 38–41, Aug. 2005.
- [63] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, "Present status of amorphous In – Ga – Zn – O thin-film transistors," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 11, p. 044305, 2010.
- [64] S. Karthikeyan, A. E. Hill, and R. D. Pilkington, "The deposition of low temperature sputtered In₂O₃ films using pulsed d.c magnetron sputtering from a powder target," *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 140–144, Jan. 2014.
- [65] J. F. Conley, "Instabilities in Amorphous Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors," *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, vol. 10, no. 4, pp. 460–475, 2010.
- [66] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, and J. G. Lu, "ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property," *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. 5923, 2004.

2004.

- [67] Y. Li, F. Della Valle, M. Simonnet, I. Yamada, and J.-J. Delaunay, "Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 023110, 2009.
- [68] J.-S. Park, J. K. Jeong, H.-J. Chung, Y.-G. Mo, and H. D. Kim, "Electronic transport properties of amorphous indium-gallium-zinc oxide semiconductor upon exposure to water," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 7, p. 072104, 2008.
- [69] A. Billard and F. Perry, "Pulvérisation cathodique magnétron," *Technique de l'ingénieur*, p. m1654, 2005.
- [70] M. Benwadih, J. A. Chroboczek, G. Ghibaudo, R. Coppard, and D. Vuillaume, "Impact of dopant species on the interfacial trap density and mobility in amorphous In-X-Zn-O solution-processed thin-film transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 21, p. 214501, Jun. 2014.
- [71] Y.-H. Kim, J.-S. Heo, T.-H. Kim, S. Park, M.-H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G.-R. Yi, Y.-Y. Noh, and S. K. Park, "Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films.," *Nature*, vol. 489, no. 7414, pp. 128–32, Sep. 2012.
- [72] C.-G. Lee and A. Dodabalapur, "Solution-processed zinc–tin oxide thin-film transistors with low interfacial trap density and improved performance," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 243501, 2010.
- [73] M.-G. Kim, H. S. Kim, Y.-G. Ha, J. He, M. G. Kanatzidis, A. Facchetti, and T. J. Marks, "High-Performance Solution-Processed Amorphous Zinc–Indium–Tin Oxide Thin-Film Transistors," *journal of the American Chemical society*, vol. 132, no. 30, pp. 10352–10364, 2010.
- [74] T. Shih, H. Ting, P. Lin, C. Chen, L. Tsai, C. Chen, L. Lin, C. Liu, C. Chen, H. Lin, L. Chang, Y. Lin, and H. Hong, "Development of Oxide-TFT OLED-TV Technologies," in *SID 2014 DIGEST*, 2014, pp. 766–769.
- [75] P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato, "The Effect of Deposition Conditions and Annealing on the Performance of High-Mobility GIZO TFTs," pp. 248–251, 2008.
- [76] H.-W. Zan, W.-T. Chen, C.-W. Chou, C.-C. Tsai, C.-N. Huang, and H.-W. Hsueh, "Low Temperature Annealing with Solid-State Laser or UV Lamp Irradiation on Amorphous IGZO Thin-Film Transistors," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, no. 5, p. H144, 2010.
- [77] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Effects of Diffusion of Hydrogen and Oxygen on Electrical Properties of Amorphous Oxide Semiconductor , In-Ga-Zn-O," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. P5–P8, 2013.
- [78] K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, "Defect passivation and homogenization of amorphous oxide thin-film transistor by wet O₂ annealing," *Applied*

Physics Letters, vol. 93, no. 19, p. 192107, 2008.

- [79] C. S. Yang, W. W. Read, C. Arthur, a. E. Srinivasan, and G. N. Parsons, "Self-aligned gate and source drain contacts in inverted-staggered a-Si:H thin-film transistors fabricated using selective area silicon PECVD," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 19, no. 6, pp. 180–182, Jun. 1998.
- [80] S. Yamazaki, T. Atsumi, K. Dairiki, K. Okazaki, and N. Kimizuka, "In-Ga-Zn-Oxide Semiconductor and Its Transistor Characteristics," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 3, no. 9, pp. Q3012–Q3022, Jul. 2014.
- [81] J. Robertson, "Band offsets of high dielectric constant gate oxides on silicon," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 303, pp. 94–100, 2002.
- [82] W. Lim, S. Kim, Y.-L. Wang, J. W. Lee, D. P. Norton, S. J. Pearton, F. Ren, and I. I. Kravchenko, "High-performance indium gallium zinc oxide transparent thin-film transistors fabricated by radio-frequency sputtering," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, p. H383.
- [83] C. J. Chiu, S. P. Chang, and S. J. Chang, "High-performance a-IGZO thin-film transistor using Ta₂O₅ gate dielectric," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, pp. 1245-7, 2010.
- [84] N. Münzenrieder, K. H. Cherenack, and G. Tröster, "The Effects of Mechanical Bending and Illumination on the Performance of Flexible IGZO TFTs," vol. 58, no. 7, pp. 2041–2048, 2011.
- [85] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "High-mobility thin-film transistor with amorphous In GaZnO₄ channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 112123–1, 2006.
- [86] Y. Shimura, K. Nomura, H. Yanagi, and T. Kamiya, "Specific contact resistances between amorphous oxide semiconductor In – Ga – Zn – O and metallic electrodes," vol. 516, pp. 5899 – 5902, 2008.
- [87] B. Du Ahn, H. S. Shin, H. J. Kim, J.-S. Park, and J. K. Jeong, "Comparison of the effects of Ar and H₂ plasmas on the performance of homojunctioned amorphous indium gallium zinc oxide thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 203506, 2008.
- [88] J.-S. Park, J. K. Jeong, Y.-G. Mo, H. D. Kim, and S.-I. Kim, "Improvements in the device characteristics of amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors by Ar plasma treatment," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 262106, 2007.
- [89] A. Olziersky, P. Barquinha, A. Vila, L. Pereira, G. Goncalves, E. Fortunato, R. Martins, and J. R. Morante, "Insight on the SU-8 resist as passivation layer for transparent Ga₂O₃- In₂O₃-ZnO thin-film transistors," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, pp. 064505–1–064505–7, 2010.

-
- [90] J. K. Jeong, H. W. Yang, J. H. Jeong, Y.-G. Mo, and H. D. Kim, "Origin of threshold voltage instability in indium-gallium-zinc oxide thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 123508, 2008.
- [91] S.-J. Seo, C. G. Choi, Y. H. Hwang, and B.-S. Bae, "High performance solution-processed amorphous zinc tin oxide thin film transistor," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 3, p. 035106, Feb. 2009.
- [92] H.-S. Kim, S. H. Jeon, J. S. Park, T. S. Kim, K. S. Son, J.-B. Seon, S.-J. Seo, S.-J. Kim, E. Lee, J. G. Chung, H. Lee, S. Han, M. Ryu, S. Y. Lee, and K. Kim, "Anion control as a strategy to achieve high-mobility and high-stability oxide thin-film transistors," *Scientific reports*, vol. 3, p. 1459, Jan. 2013.
- [93] M. Fujii, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, and J. Y. Kwon, "Thermal Analysis of Degradation in Ga₂O₃-In₂O₃-ZnO Thin-Film Transistors," *Jpn. Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 8, pp. 6236–6240, 2008.
- [94] A. Suresh and J. F. Muth, "Bias stress stability of indium gallium zinc oxide channel based transparent thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 033502, 2008.
- [95] I. T. Cho, J. M. Lee, J. H. Lee, and H. I. Kwon, "Charge trapping and detrapping characteristics in amorphous InGaZnO TFTs under static and dynamic stresses," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 24, no. 1, p. 015013, 2009.
- [96] R. Cross and M. De Souza, "Investigating the stability of ZnO thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 263513, 2006.
- [97] T. Fung, K. Abe, H. Kumomi, and J. Kanicki, "Electrical instability of RF sputter amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors," *Journal of Display Technology*, vol. 5, no. 12, pp. 452–461, 2009.
- [98] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 2945–86, Jun. 2012.
- [99] J. Shin, J. Lee, C. Hwang, S. Park, W. Cheong, M. Ryu, C. Byun, and H. Chu, "Light effects on the bias stability of transparent ZnO thin film transistors," *ETRI Journal*, vol. 31, no. 1, pp. 62–64, 2009.
- [100] K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Origins of threshold voltage shifts in room-temperature deposited and annealed a-In-Ga-Zn-O thin-film transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 013502, 2009.
- [101] N. S. Münzenrieder, K. H. Cherenack, and G. Tröster, "Testing of flexible InGaZnO-based thin-film transistors under mechanical strain," *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, vol. 55, p. 23904, 2011.
- [102] K. Cherenack, C. Zysset, T. Kinkeldei, N. Münzenrieder, and G. Tröster, "Woven electronic fibers with sensing and display functions for smart textiles," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vol. 22, no. 45, pp. 5178–82, Dec. 2010.

- [103] N. Münzenrieder, L. Petti, C. Zysset, D. Görk, L. Bütke, G. A. Salvatore, and G. Tröster, "Investigation of gate material ductility enables flexible a-IGZO TFTs bendable to a radius of 1 . 7 mm," *Proc. IEEE 43rd ESSDERC*, pp. 362–365, 2013.
- [104] T. J. Kim, J. J. Yoon, T. H. Ghong, and N. Barange, "Effect of the Ga Ratio on the Dielectric Function of Solution-processed InGaZnO Films," *Young*, vol. 59, no. 6, pp. 3396–3400, 2011.
- [105] D. Kang, I. Song, C. Kim, Y. Park, and T. Dong, "Effect of Ga / In ratio on the optical and electrical properties of GaInZnO thin films grown on SiO₂ / Si substrates Effect of Ga / In ratio on the optical and electrical properties of GaInZnO thin films grown on SiO₂/Si substrates," *Applied Physics Letters*, vol.91, no.09, p. 091910, 2007
- [106] C. Defranoux, J.-P. Piel, F. Bernoux, P. Boher, J.-L. Stehlé, J.-H. Lecat, and B. Castellon, "Ellipsométrie - Théorie," *Technique de l'ingénieur*, 2003.
- [107] R. Kleim, L. Kuntzler, and A. El Ghemmaz, "Systematic errors in rotating-compensator ellipsometry," vol. 11, no. 9, pp. 2550–2559, 1994.
- [108] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, p. 371, 1996.
- [109] T. Kamiya, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, "Electronic structure of oxygen deficient amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO 4-x : Optical analyses and first-principle calculations" *Phys. Status Solidi C*, vol.5, no.9, p.3098–3100, Jul. 2008
- [110] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, "Electronic structure of the amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO_{4-x} : Tauc-Lorentz optical model and origins of subgap states," *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, no. 5, pp. 860–867, May 2009.
- [111] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic P. 1972.
- [112] S. D'Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, and R. Bartolino, "Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films studied by Drude–Lorentz model," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 16, pp. 7203–7211, May 2009.
- [113] D. E. Aspnes, "Optical properties of thin films," *Thin Solid Films*, vol. 89, pp. 249–262, 1982.
- [114] M. Dresselhaus, "Solid State Physics, Part II." [Online]. Available: <http://web.mit.edu/course/6/6.732/www/6.732-pt2.pdf>.
- [115] Y.-S. Lee, W.-J. Chen, J.-S. Huang, and S.-C. Wu, "Effects of composition on optical and electrical properties of amorphous In–Ga–Zn–O films deposited using radio-frequency sputtering with varying O₂ gas flows," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 23, pp. 6942–6946, Sep. 2012.

- [116] G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Raniero, R. Martins, E. Fortunato, "Crystallization of amorphous indium zinc oxide thin films produced by radio-frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 7, pp. 1374–1376, Feb. 2008.
- [117] J. R. Bellingham, W. A. Philips, and C. J. Adkins, "Electrical and optical properties of amorphous indium oxide," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 2, p. 6207, 1990.
- [118] B. Kumar, H. Gong, and R. Akkipeddi, "High mobility undoped amorphous indium zinc oxide transparent thin films High mobility undoped amorphous indium zinc oxide transparent thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, p. 073703, 2005.
- [119] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Springer US, 1974.
- [120] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [121] D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2010.
- [122] Y. Sato, K. Ishihara, N. Oka, and Y. Shigesato, "Spatial distribution of electrical properties for Al-doped ZnO films deposited by dc magnetron sputtering using various inert gases," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 28, no. 4, p. 895, 2010.
- [123] K. Ishibashi, "Mass spectrometric ion analysis in the sputtering of oxide targets," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 10, no. 4, p. 1718, Jul. 1992.
- [124] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer. 2006
- [125] S. Sze and K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley.
- [126] J. Stache, "Hybrid modeling of deposition profiles in magnetron sputtering systems," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, no. 5, p. 2867, Sep. 1994.
- [127] C. Vitelaru, "Caractérisation du procédé plasma de pulvérisation cathodique magnétron à ionisation additionnelle pour la synthèse couches minces," 2011.
- [128] B. B. Burton, M. P. Boleslawski, A. T. Desombre, S. M. George, "Rapid SiO₂ Atomic Layer Deposition Using Tris (tert-pentoxy) silanol," *Chemistry of Materials*, no. 6, pp. 7031–7043, 2008.
- [129] C. Mui, Y. Widjaja, J. K. Kang, and C. Musgrave, "Surface reaction mechanisms for atomic layer deposition of silicon nitride," *Surface Science*, vol. 557, pp. 159–170, 2004.
- [130] J. Yota, H. Shen, and R. Ramanathan, "Characterization of atomic layer deposition HfO₂, Al₂O₃, and plasma-enhanced chemical vapor deposition Si₃N₄ as metal– insulator–metal capacitor dielectric for GaAs HBT technology," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 31, no. 1, p. 01A134, 2013.
- [131] J. Kools, "Encapsulix." [Online]. Available: <http://www.encapsulix.com/fr/>.

- [132] S. Wagner, I. Cheng, K. Long, A. Kattamis, and J. C. Sturm, "Managing mechanical stress in flexible active-matrix backplanes," in *Proc. Internat. Display Manufacturing Conference 2005*, 2005, pp. 415–418.
- [133] G. Reeves and H. Harrison, "Obtaining the specific contact resistance from Transmission Line Model Measurements," *IEEE Electron Device Letters*, vol. EDL-3, no. 5, pp. 111–113, 1982.
- [134] A. Chasin, S. Steudel, K. Myny, M. Nag, T.-H. Ke, S. Schols, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, "High-performance a-In-Ga-Zn-O Schottky diode with oxygen-treated metal contacts," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 11, p. 113505, 2012.
- [135] M. Lorenz, a. Lajn, H. Frenzel, H. v. Wenckstern, M. Grundmann, P. Barquinha, R. Martins, and E. Fortunato, "Low-temperature processed Schottky-gated field-effect transistors based on amorphous gallium-indium-zinc-oxide thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 24, p. 243506, 2010.
- [136] R. Cauchois, "Microstructuring inkjet-printed deposits from silver nanoparticles coalescence to the fabrication of interconnections for electronic devices" 2012
- [137] E. Drahi, "Impression de silicium par procédé jet d'encre : des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques," 2013.
- [138] "IdTechEx." [Online]. Available: <http://www.idtechex.com/research/reports/printing-equipment-for-printed-electronics-2015-2025-000418.asp>.
- [139] M.-G. Kim, M. G. Kanatzidis, A. Facchetti, and T. Marks, "Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing," *Nature Materials*, vol. 10, pp. 382–388, 2011.
- [140] G. H. Kim, H. S. Kim, H. S. Shin, B. Du Ahn, K. H. Kim, and H. J. Kim, "Inkjet-printed InGaZnO thin film transistor," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 14, pp. 4007–4010, May 2009.
- [141] S. Han, "No Title," in *AMFPD 09*, 2009.
- [142] N. Fukuda, Y. Watanabe, S. Uemura, Y. Yoshida, T. Nakamura, and H. Ushijima, "In-Ga-Zn oxide nanoparticles acting as an oxide semiconductor material synthesized via a coprecipitation-based method," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 13, p. 2448, 2014.
- [143] B. Sun and H. Sirringhaus, "Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods," *Nano Letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2408–2413, 2005.
- [144] K. Song, D. Kim, X.-S. Li, T. Jun, Y. Jeong, and J. Moon, "Solution processed invisible all-oxide thin film transistors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 46, p. 8881, 2009.
- [145] D. Redinger, S. Member, and V. Subramanian, "High-Performance Chemical-Bath-Deposited Zinc Oxide Thin-Film Transistors," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, no. 6, pp. 1301–1307, 2007.

- [146] D.-H. Lee, S.-Y. Han, G. S. Herman, and C. Chang, "Inkjet printed high-mobility indium zinc tin oxide thin film transistors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 20, p. 3135, 2009.
- [147] B. Rivière, "Optimisation du procédé de sérigraphie pour la réalisation de capteurs de gaz en couche épaisse Etude de la compatibilité avec la technologie microélectronique," 2004.
- [148] A. Bloomfield and R.K. Dewan, "Viscosity of Liquid Mixtures," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 136, no. 20, p. 3113, 1966.
- [149] B. Le Neindre, "Tensions superficielles et interfaciales," *Technique de l'ingénieur*, 1993.
- [150] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, "Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review," *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, Apr. 2014.
- [151] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles," *Chemical Engineering Journal*, vol. 119, no. 2–3, pp. 71–81, 2006.
- [152] J. D. Yoo, P. Volovitch, A. Aal, C. Allely, and K. Ogle, "The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel," *Corrosion Science*, vol. 70, pp. 1–10, 2013.
- [153] M. J. Kao, D. C. Tien, C. S. Jwo, and T. T. Tsung, "The study of hydrophilic characteristics of ethylene glycol," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 13, pp. 442–445, Jan. 2005.
- [154] E. Vila, R. M. Rojas, and K. Petrov, "On the thermal decomposition of the zinc(II) hydroxide chlorides $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $13\text{-Zn}(\text{OH})\text{Cl}$," vol. 29, pp. 5429–5434, 1994.
- [155] H. Eral, D. Mampallil Augustine, M. Duits, and F. Mugele, "Suppressing the coffee stain effect: how to control colloidal self-assembly in evaporating drops using electrowetting," *Soft Matter*, vol. 7, pp. 4954–4958, 2011.
- [156] D. Goebel, U. Hohm, and G. Maroulis, "Theoretical and experimental determination of the polarizabilities of the zinc 1S0 state," *Phys. Rev. A*, vol. 54, p. 1973–1978, 1996.
- [157] T. Guella, T. Miller, B. Bederson, J. Stockdale, B. Jaduszliwer, "Polarizability of $5s25p(2P_{1/2})$ atomic indium," *Phys. Rev. A*, vol. 29, pp. 2977–2980, 1984.
- [158] T. Fleig, "Spin-orbit-resolved static polarizabilities of group-13 atoms: Four-component relativistic configuration interaction and coupled cluster calculations," *Phys. Rev. A*, vol. 72, p. 052506, 2005.
- [159] M. J. Seok, M. Mativenga, S. Member, D. Geng, and J. Jang, "Achieving High Performance Oxide TFT-Based Inverters by Use of Dual-Gate Configurations With Floating and Biased Secondary Gates," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 60, no. 11, pp. 3787–3793, 2013.

NNT : 2015 EMSE 0797

Clément TALAGRAND

INDIUM GALLIUM ZINC OXIDE BASED THIN FILM TRANSISTOR: MATERIALS, PROCESSES, DEVICES

Speciality: Microelectronics

Keywords: Indium gallium zinc oxide, Thin-film transistor, Spectroscopic ellipsometry, Inkjet printing

Abstract:

In order to carry out electronics functions on flexible substrate, thin film transistor is essential. The aim of this thesis is to increase knowledge on this device.

To understand the context, state of art of IGZO TFT is summarized in chapter 1. This part presents thin film transistor and justify the choice of IGZO as the semiconductor material. Then, physical and chemical properties of this amorphous oxide semiconductor are discussed. Finally, this chapter presents the results obtained in the literature for IGZO based thin film transistor.

Chapter 2 establishes a link between IGZO properties and sputtering deposition. Films are studied by spectroscopic ellipsometry. Experiments show variations in optical properties due to deposition time, oxygen content and position on the wafer. Resistivity measurements are carried out to understand more deeply the causes of these variations.

Chapter 3 develops a complete process to achieve TFT on flexible substrate. The choice of different materials and processes is discussed. The performances of the TFT are investigated versus the annealing time and characterized under mechanical stress. Mobility up to $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ can be achieved after an annealing at 300°C during 1h30. Mechanical stresses show a degradation of the transistor induced by cracks in the oxide layer.

Chapter 4 focuses on IGZO's deposition by inkjet printing. An ink is formulated using metallic salts and an appropriate solvents mixture made of acetonitrile and ethylene glycol. The parameters of the printing system are also optimized. To compare the different techniques of deposition, printed IGZO TFTs are characterized and compared with the one fabricated

with the standard PVD deposition technique. Mobility is relatively lower and equals $0.4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2015 EMSE 0797

Clément TALAGRAND

TRANSISTOR EN COUCHES MINCES AVEC CANAL EN OXYDE
D'INDIUM DE GALLIUM ET DE ZINC : MATERIAUX, PROCEDES,
DISPOSITIFS

Spécialité: Microélectronique

Mots clefs : Oxyde d'Indium Gallium Zinc, Transistor en couches minces, Ellipsométrie spectroscopique, Impression jet d'encre

Résumé :

Pour réaliser des fonctions électroniques sur support souple, le transistor en couches minces (TFT) est indispensable. Cette thèse a pour objectif d'approfondir les connaissances sur ces dispositifs.

Afin d'appréhender le sujet, l'état de l'art est synthétisé dans le chapitre 1. Cette partie présente tout d'abord les TFT et justifie l'utilisation de l'oxyde d'indium gallium zinc (IGZO). Ensuite les propriétés physico-chimiques de cet oxyde semi-conducteur amorphe sont traitées ; et enfin le chapitre fait état des résultats obtenus avec des TFT en IGZO.

Le chapitre 2 établit un lien entre les propriétés de l'IGZO et le dépôt par pulvérisation cathodique. L'étude des films a été réalisée par ellipsométrie spectroscopique. Celle-ci a mis en évidence des variations dans les propriétés optiques dues au temps de dépôt, à la concentration en oxygène et à la position sur le substrat. Ces résultats ont été comparés à des mesures de résistivité, pour comprendre plus précisément la cause de ces variations.

Le chapitre 3 élabore un procédé complet permettant de réaliser des TFT sur support souple. Le choix des différents matériaux est discuté, et les différents outils de procédés sont adaptés afin de réaliser ces dispositifs. Les TFT obtenus sont caractérisés en fonction du temps de recuit et sous flexion. Ils ont atteint des mobilités $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le chapitre 4 étudie le dépôt d'IGZO par impression jet d'encre. Une encre a été formulée et les différents paramètres d'impression et de séchage ajustés. Afin de comparer les différentes techniques de dépôt, des TFT avec canal en IGZO imprimé ont été réalisés et les films imprimés ont été caractérisés par ellipsométrie spectroscopique. Ces dispositifs ont atteint des mobilités de $0,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.